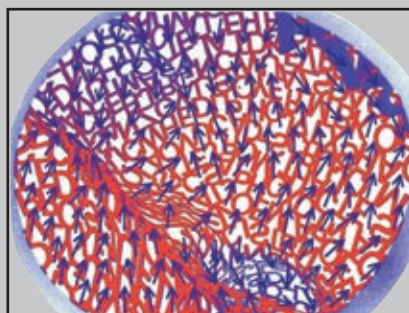


# **Aplicación de nuevas sondas microscópicas al estudio del magnetismo de las fases de Laves $\text{RCo}_2$**



**Julia Herrero Albillos**



---

Aplicación de nuevas sondas microscópicas  
al estudio del magnetismo de  
las fases de Laves  $\text{RCo}_2$

---

**Colección de Estudios de Física**  
**Vol. 69**

*Esta colección recoge las tesis presentadas en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Zaragoza desde su constitución en 1987.*

Colección de Estudios de Física

Vol. 69

Aplicación de nuevas sondas microscópicas  
al estudio del magnetismo de  
las fases de Laves  $\text{RCo}_2$

Julia Herrero Albillos



Prensas Universitarias de Zaragoza

## FICHA CATALOGRÁFICA

HERRERO ALBILLOS, Julia

Aplicación de nuevas sondas microscópicas al estudio del magnetismo de las fases de Laves  $\text{RCO}_2$  / Julia Herrero Albillos. — Zaragoza : Prensas Universitarias de Zaragoza, 2008

XV, 195 p. ; 24 cm. — (Colección de Estudios de Física ; 69)

Tesis-Universidad de Zaragoza

ISBN 978-84-92521-41-8

1. Magnetismo—Tesis doctorales. I. Universidad de Zaragoza. II. Título. III. Serie: Colección de Estudios de Física (Prensas Universitarias de Zaragoza) ; 69 537.6(043.2)

Cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública o transformación de esta obra solo puede ser realizada con la autorización de sus titulares, salvo excepción prevista por la ley. Diríjase a CEDRO (Centro Español de Derechos Reprográficos, [www.cedro.org](http://www.cedro.org)) si necesita fotocopiar o escanear algún fragmento de esta obra.

© Julia Herrero Albillos

© De la presente edición, Prensas Universitarias de Zaragoza  
1.ª edición, 2008

Prensas Universitarias de Zaragoza. Edificio de Ciencias Geológicas, c/ Pedro Cerbuna, 12,  
50009 Zaragoza, España. Tel.: 976 761 330. Fax: 976 761 063  
[puz@unizar.es](mailto:puz@unizar.es) <http://puz.unizar.es>

Impreso en España

Imprime: Servicio de Publicaciones. Universidad de Zaragoza

D.L.: Z-3926/2008

*A Fermín, mi padre*





# Índice

<b>Prólogo</b>	<b>XIII</b>
<b>1. Técnicas experimentales</b>	<b>1</b>
1.1. Técnicas experimentales . . . . .	1
1.2. Síntesis de las muestras . . . . .	1
1.3. Caracterización estructural y magnética . . . . .	2
1.3.1. Difracción de rayos X . . . . .	3
1.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	3
1.3.3. Caracterización magnética . . . . .	3
1.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) . . . . .	4
1.5. Técnicas neutrónicas . . . . .	7
1.6. Dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X . . . . .	8
1.6.1. Advanced Light Source . . . . .	11
1.6.2. BESSY . . . . .	12
1.6.3. European Synchrotron Radiation Facility . . . . .	13
<b>2. Síntesis y caracterización de las muestras</b>	<b>15</b>
2.1. Fases de Laves de cobalto . . . . .	15
2.2. Estructura cristalina . . . . .	16
2.3. Estructura electrónica y magnética . . . . .	16
2.4. Síntesis . . . . .	21
2.5. Caracterización estructural . . . . .	22
2.5.1. Difracción de rayos X . . . . .	22
2.5.2. Difracción de neutrones . . . . .	24
2.5.3. Microscopía electrónica de barrido . . . . .	26
2.6. Caracterización magnética . . . . .	30
2.6.1. Medidas de magnetización . . . . .	30
2.6.2. Susceptibilidad dinámica . . . . .	33

<b>3. Calorimetría diferencial de barrido</b>	<b>39</b>
3.1. Introducción . . . . .	39
<b>3. I MCE en las transiciones de primer orden de <math>R\text{Co}_2</math></b>	<b>43</b>
3.2. Medidas de DSC en $R\text{Co}_2$ . . . . .	43
3.3. Estructura de las curvas calorimétricas . . . . .	48
3.4. $\Delta S$ , $\Delta E$ y $L$ en las transiciones de primer orden . . . . .	51
3.5. Comparación de $\Delta S$ isocampo e isoterma . . . . .	56
3.6. Conclusiones . . . . .	60
<b>3. II Carácter de las transiciones de orden de <math>R\text{Co}_2</math></b>	<b>63</b>
3.7. Introducción . . . . .	63
3.8. Antecedentes en la literatura . . . . .	64
3.9. Criterios de discriminación entre 1 <sup>er</sup> y 2 <sup>o</sup> orden . . . . .	67
3.9.1. DSC( $T$ ) en $\text{NdCo}_2$ y $\text{PrCo}_2$ bajo campo magnético . . .	67
3.9.2. Dependencia de $T_c$ con el campo magnético . . . . .	67
3.9.3. Criterio de Banerjee . . . . .	70
3.10. XMCD y estructura electrónica de $R\text{Co}_2$ . . . . .	72
3.11. Conclusiones . . . . .	75
<b>4. Magnetometría selectiva mediante XMCD</b>	<b>77</b>
4.1. Introducción . . . . .	77
4.2. Fundamentos teóricos del XMCD . . . . .	79
4.2.1. Operador dipolar y reglas de selección en XMCD . . . .	80
4.2.2. XMCD en el modelo de Stoner . . . . .	82
4.2.3. Dicroísmo en el modelo atómico . . . . .	86
4.3. Medidas de XMCD en $\text{ErCo}_2$ . . . . .	87
4.3.1. Normalización de las señales dicroicas . . . . .	87
4.3.2. Magnetometría selectiva en $\text{ErCo}_2$ . . . . .	93
4.4. Susceptibilidad magnética. . . . .	103
4.5. Conclusiones y diagrama de fases magnético de $\text{ErCo}_2$ . . . .	105
<b>5. Difracción de neutrones a bajo ángulo</b>	<b>107</b>
5.1. Introducción . . . . .	107
5.2. Fundamentos teóricos . . . . .	107
5.2.1. Dispersión de neutrones . . . . .	107
5.2.2. Sección eficaz diferencial en la difracción de neutrones .	110
5.2.3. Difracción de neutrones a bajo ángulo . . . . .	111
5.2.4. Teoría de Ornstein-Zernike . . . . .	113
5.3. Medidas de SANS en $\text{ErCo}_2$ . . . . .	115
5.3.1. Reducción de datos . . . . .	117
5.3.2. Intensidad SANS en función de la temperatura . . . . .	121
5.3.3. Análisis de las curvas $I(q)$ . . . . .	123

5.4. Conclusiones . . . . .	129
<b>6. Momento magnético de Co en fase paramagnética</b>	<b>131</b>
6.1. Introducción . . . . .	131
6.2. Relajación magnética . . . . .	133
6.2.1. Modelo de Debye y ley de Arrhenius . . . . .	134
6.2.2. Modelo de Davidson-Cole . . . . .	134
6.3. Medidas de susceptibilidad magnética . . . . .	136
6.3.1. Medidas $\chi(T)$ . . . . .	136
6.3.2. Medidas $\chi(\omega)$ . . . . .	139
6.3.3. Cálculo del momento magnético de Co a partir las medidas $\chi(T, \omega)$ . . . . .	143
6.4. XMCD en fase paramagnética de $\text{ErCo}_2$ . . . . .	146
6.4.1. Cálculo del momento de Co a partir de $T_f$ . . . . .	147
6.4.2. Cálculo del momento de Co a partir del campo total y la susceptibilidad paramagnética . . . . .	150
6.5. Conclusiones . . . . .	150
<b>7. Efectos orbitales</b>	<b>155</b>
7.1. Introducción . . . . .	155
7.2. Reglas de suma . . . . .	157
7.3. Aplicación de las Reglas de Suma en $\text{ErCo}_2$ . . . . .	159
7.4. $m_L$ y $m_S$ en la transición ferrimagnética . . . . .	162
7.5. $m_L$ y $m_S$ en fase paramagnética . . . . .	165
7.6. Conclusiones . . . . .	173
<b>Conclusiones finales</b>	<b>175</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>179</b>



# Prólogo

El estudio del magnetismo y los materiales magnéticos ha tenido una gran relevancia en el desarrollo de la Física Moderna: jugó un papel fundamental tanto en el siglo XIX con el desarrollo del Electromagnetismo, como en el siglo XX con la irrupción de la Física Cuántica. La importancia que ha tenido a nivel científico ha ido acompañada de extraordinarias implicaciones tecnológicas. Así, las aplicaciones de los materiales magnéticos han sido fundamentales tanto en sectores industriales tradicionales (electrotecnia, automoción, etc.) como en las tecnologías de la información y las comunicaciones. Nos encontramos materiales magnéticos en la memoria de un ordenador y en su cabeza lectora, en el núcleo de un transformador, en los motores eléctricos y en multitud de sensores. Por citar un ejemplo, un coche actual lleva varias decenas de imanes permanentes instalados. De hecho, la lista se hace interminable y no está cerrada: es muy probable que en un futuro próximo dispongamos de sistemas de refrigeración magnéticos o de tratamientos oncológicos suministrados por nanopartículas magnéticas.

En la búsqueda de nuevos materiales magnéticos con mejores prestaciones tecnológicas se han estudiado, desde la década de los sesenta hasta la actualidad, los materiales intermetálicos de tierra rara ( $R$ ) y metal de transición ( $M$ ). En estos materiales se combinan las propiedades magnéticas que tienen por separado los metales de transición y las tierras raras de forma que su aleación sea un material con alto valor añadido, algo que ha hecho la metalurgia desde sus inicios ancestrales. En los compuestos en los que la proporción de metal de transición es grande frente a la de tierra rara, el metal aporta alto momento magnético y una fuerte interacción ferromagnética. Estos parámetros microscópicos son fundamentales para obtener elevados valores de temperatura de ordenamiento y magnetización de saturación. Las tierras raras aportan sobre todo una fuerte anisotropía magnetocristalina, parámetro necesario para controlar magnitudes macroscópicas tan importantes en un imán como la coercitividad. La investigación de este tipo de compuestos fructificó en el descubrimiento de familias de materiales de altísimas prestaciones como las familias de compuestos  $R\text{Co}_5$  en los sesenta,  $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  en los ochenta o  $R_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  en

los noventa. Todos estos compuestos combinan el magnetismo localizado de la tierra rara con el itinerante del metal de transición.

Sin embargo, cuando la proporción de tierra rara no es tan minoritaria (i.e.  $RM_3$  o  $RM_2$ ) las propiedades magnéticas citadas no están totalmente dominadas por el metal de transición y la interacción  $M - M$ , sino que la tierra rara y las interacciones  $R - M$  juegan un papel importante en todas las propiedades magnéticas del sistema. Esto es debido a que la estructura electrónica de la aleación genera un llenado de la banda  $d$  que no favorece tan claramente la formación de momento magnético propio en el átomo metálico  $M$ . Por ejemplo, en un sistema simple como las fases de Laves  $RM_2$ , si  $M = \text{Fe}$ , el llenado de la banda  $3d$  es de tipo “ferro fuerte”, y confiere momento propio al Fe independientemente de la tierra rara con el que se forme el compuesto. El magnetismo de las fases de Laves  $R\text{Fe}_2$  es similar al de las aleaciones ricas en metal de transición antes descrito. En cambio, si  $M = \text{Ni}$ , la banda  $3d$  está completamente llena, por lo que los átomos de Ni son diamagnéticos en las fases de Laves  $R\text{Ni}_2$ . Estos compuestos son sistemas en los que todo el magnetismo es debido a las tierras raras.

Resultan especialmente interesantes los compuestos  $R\text{Co}_2$  ya que presentan un comportamiento intermedio: la banda  $3d$  de Co está cerca de la condición crítica para la formación de momento magnético, siendo muy sensible a variaciones de parámetros externos como la presión o el campo magnético aplicado y al campo interno que crea la tierra rara. Así, los compuestos  $R\text{Co}_2$  formados con tierras raras no magnéticas son compuestos paramagnéticos en los que los átomos de Co no tiene momento magnético propio. La banda  $3d$  sufre una transición metamagnética si el campo magnético aplicado supera un valor crítico ( $> 70 \text{ T}$ ). En los compuestos en los que  $R$  es una tierra rara magnética, el campo interno creado por la subred de  $R$  ordenada ferromagnéticamente polariza la subred de Co, dando lugar a la formación de momento magnético en el Co. Debido a esta particularidad, la familia de compuestos  $R\text{Co}_2$  ha sido, desde los años sesenta, un sistema modelo para estudiar el metamagnetismo de electrones itinerantes.

En los últimos años ha resurgido un gran interés por el estudio de estos compuestos debido principalmente a dos razones. Por un lado a la aparición de nuevas técnicas experimentales no disponibles en los años sesenta y setenta que pueden arrojar nueva luz sobre el magnetismo de los  $R\text{Co}_2$ . En particular, resulta especialmente importante la disponibilidad de magnetometrías selectivas al átomo, a la capa electrónica e incluso al origen orbital o espinorial del momento magnético. Nos referimos concretamente al dicroísmo magnético de rayos X, novedosa sonda microscópica que ha revolucionado el estudio del magnetismo y que se ha convertido en una técnica experimental obligada en

los sincrotrones de tercera generación, desarrollados en la última década. Por otro lado, las posibilidades que recientemente se han abierto con la tecnología de refrigeración magnética han hecho que las propiedades magnetocalóricas de los compuestos  $R\text{Co}_2$  hayan sido estudiadas en profundidad para valorar su potencial uso en un rango intermedio de temperaturas.

En el desarrollo del trabajo que se presenta en esta memoria se ha estudiado la familia de compuestos  $R\text{Co}_2$  mediante diversas técnicas experimentales, que se describen en el **capítulo 1**. En **capítulo 2** se presentan las propiedades cristalinas, electrónicas y magnéticas de la familia de compuestos  $R\text{Co}_2$  así como la caracterización estructural y magnética de las muestras.

El **capítulo 3** está dedicado al estudio del efecto magnetocalórico mediante medidas de calorimetría diferencial de barrido e imanación en función de la temperatura y el campo magnético en los compuestos  $R\text{Co}_2$  con  $R = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  y  $\text{Er}$ . En concreto, se presta especial atención a aquellos compuestos con transiciones de primer orden. Además se ha realizado un estudio sobre la naturaleza del orden de las transiciones en  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{PrCo}_2$ , tema sobre el cual existe un debate abierto en la literatura reciente.

Los siguientes capítulos se centran en el compuesto  $\text{ErCo}_2$ , dedicándose gran parte del estudio a las propiedades de la banda  $3d$  de  $\text{Co}$  en fase paramagnética. En el **capítulo 4** se presentan las medidas de dicroísmo circular magnético de rayos X en función de la temperatura y el campo magnético. Las medidas de dicroísmo han mostrado la existencia de una nueva fase *paramagnética* dentro de la zona paramagnética del diagrama de fases del compuesto, que ha dado lugar al resto de los estudios en este compuesto. En los **capítulos 5 y 6** se presentan las medidas de difracción de neutrones a bajo ángulo y susceptibilidad magnética en la fase paramagnética de  $\text{ErCo}_2$ , prestando especial atención al problema de la existencia de momento magnético propio en los átomos de  $\text{Co}$ . Por último, en el **capítulo 7** se estudia la evolución con la temperatura de los momentos orbital y de espín obtenida a partir de las medidas de dicroísmo circular magnético de rayos X, donde se pone de manifiesto el gran potencial de esta técnica.

Cierra esta memoria un capítulo en el que se repasan las principales **conclusiones** derivadas del estudio de la familia  $R\text{Co}_2$  y en particular del compuesto  $\text{ErCo}_2$ . Todas las **referencias** de este trabajo se ha agrupado en un apartado final, donde aparecen ordenadas alfabéticamente por autor.





# Capítulo 1

## Técnicas experimentales

### 1.1. Técnicas experimentales

Este capítulo incluye una breve descripción de cada una de las técnicas experimentales que se han empleado en el desarrollo del trabajo presentado en esta memoria. En primer lugar se describen los métodos de síntesis (sección 1.2) y caracterización estructural y magnética de las muestras (sección 1.3). Dicha caracterización se ha realizado mediante métodos estándar en el estudio de aleaciones magnéticas: difracción de rayos X (sección 1.3.1), microscopía electrónica de barrido (subsección 1.3.2) y medidas de magnetización y susceptibilidad dinámica (subsección 1.3.3). Además se ha realizado un estudio del efecto magnetocalórico en dichas muestras en un calorímetro diferencial de barrido (sección 1.4). Por otro lado, se han utilizado técnicas disponibles únicamente en grandes instalaciones como difracción de neutrones convencional y a bajo ángulo (sección 1.5) o dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X (sección 1.6).

### 1.2. Síntesis de las muestras

Las muestras han sido preparadas a partir de la fusión de los elementos puros en un horno de inducción del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA). Además, alguno de los compuestos también han sido sintetizados en un horno de arco del ICMA.

**Horno de inducción:** se compone de un crisol de cobre refrigerado con agua y un tubo de sílice que cierra sobre él. Alrededor del crisol se encuentra una bobina por la que se hace pasar una corriente alterna de alta frecuencia. Las corrientes magnéticas rotacionales inducidas por la bobina funden los metales situados dentro del crisol. En el momento de la fusión el crisol contiene argón, gas inerte que impide que la muestra se oxide cuando se encuentra a elevadas temperaturas.

**Horno de arco:** se compone de un crisol de cobre y un electrodo de wolframio aislados eléctricamente y refrigerados por agua. Al igual que en el horno de inducción, en el momento de la fusión el crisol contiene argón que impide la oxidación de la muestra. Además en este caso, el argón actúa como medio conductor. La fusión se consigue creando una diferencia de potencial entre el crisol y el electrodo. Esta diferencia de potencial ioniza el argón creándose una corriente de arco e incrementándose así la temperatura.



Figura 1.1: Hornos de inducción (izquierda) y de arco (derecha).

### 1.3. Caracterización estructural y magnética

Los compuestos  $R\text{Co}_2$  estudiados en este trabajo son relativamente sencillos de sintetizar dado que la fase principal 1:2 es estable. Sin embargo, no se puede descartar a priori la aparición de fases secundarias magnéticas que enmascaren las propiedades que nos interesa estudiar en las muestras de  $R\text{Co}_2$ . Por esa razón, se ha realizado una completa caracterización estructural y magnética en todas las muestras sintetizadas.

### 1.3.1. Difracción de rayos X

El estudio cristalográfico se realizó en el equipo Rigaku RTO 500RC de rayos X del servicio nacional EXAFS y difracción de polvo de los servicios de apoyo a la investigación de la Universidad de Zaragoza<sup>1</sup>. Las medidas se tomaron en el rango  $20^\circ < 2\theta < 115^\circ$  y con un paso  $\Delta\theta = 0.03^\circ$ , sobre muestras en polvo y a temperatura ambiente. El difractómetro trabaja con la geometría Bragg-Brentano, la radiación utilizada es la línea  $K\alpha$  del cobre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) y dispone de un detector de centelleo. El análisis de los datos ha sido realizado con el programa FullProf<sup>2</sup>[156, 157].

### 1.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido

El análisis de la microestructura de las muestras se ha realizado en el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6400 del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza<sup>3</sup>. Este sistema genera imágenes de electrones secundarios con una resolución espacial de hasta 3.5 nm (que se caracterizan por tener una buena profundidad de campo) así como imágenes de electrones retrodispersados (que presentan contraste entre zonas con distinto número atómico promedio). Además el microscopio electrónico de barrido lleva acoplado un sistema computerizado de análisis de la energía de los rayos X dispersados eXL-10 de LINK ANALYTICAL que permiten realizar análisis elemental en regiones micrométricas de la muestra.

En esta técnica la muestra se coloca en una cámara de vacío, y sobre ella incide un haz de electrones acelerados con voltajes desde 0.2 a 40 kV, barriendo la superficie de la muestra. Los electrones incidentes producen la ionización de los átomos y consecuentemente los electrones de las capas externas transitan a la capa deficitaria, liberando energía. Esta energía se manifiesta en forma de electrones Auger o bien en forma de rayos X, y es característica para cada elemento, de forma que permite identificar los elementos presentes en la muestra y establecer su concentración.

### 1.3.3. Caracterización magnética

La caracterización magnética fue realizada en los dos equipos MPMS (Magnetic Property Measurement System) de Quantum Design con sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) del Área de Medidas Físicas

---

<sup>1</sup><http://wzar.unizar.es/invest/sai/exafs/exafs.html>

<sup>2</sup><http://www.ill.fr/pages/science/IGroups/diff/Soft/fp/>

<sup>3</sup>[http://wzar.unizar.es/invest/sai/mic\\_ele/mic\\_ele.html](http://wzar.unizar.es/invest/sai/mic_ele/mic_ele.html)

del Servicio de Instrumentación Científica de la Universidad de Zaragoza.<sup>4</sup>

Estos equipos permiten realizar medidas de magnetización y susceptibilidad dinámica en un amplio rango de temperaturas ( $\sim 2 - 400$  K) y campos magnéticos aplicados hasta 5 T. En el caso de las medidas de susceptibilidad dinámica, la amplitud del campo de excitación puede tomar valores hasta  $\sim 4.5$  Oe con frecuencias de excitación variando entre 0.05 y 1500 Hz.

La caracterización magnética del compuesto  $\text{ErCo}_2$  ha sido completada en el equipo PPMS (Physical Property Measurement System) de Quantum Design para medidas físicas del departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada de la Universidad de Cantabria, que permite realizar medidas de magnetización hasta 9 T. En este caso las medidas de imanación se realizan por el método de extracción: la muestra se mueve a través de varias bobinas de inducción y se analiza la señal inducida por la muestra en ellas.



Figura 1.2: Fotografía de los dos equipos MPMS de Quantum Design con sensor SQUID para medidas magnéticas del Servicio de Instrumentación Científica, Área de Medidas Físicas de la Universidad de Zaragoza.

#### 1.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las técnicas calorimétricas son uno de los métodos más adecuados para determinar la naturaleza de las transiciones de fase. Existe una gran variedad de calorímetros que esencialmente se pueden dividir en dos grupos:

---

<sup>4</sup>[http://wzar.unizar.es/invest/sai/ins\\_ele/ins\\_ele.html](http://wzar.unizar.es/invest/sai/ins_ele/ins_ele.html)

- Calorímetros en los que se mide la temperatura de la muestra después de un pequeño pulso de calor: calorímetros adiabáticos, de relajación y AC.
- Calorímetros en los cuales la temperatura se varía continuamente mientras que se mide el flujo de calor en la muestra: calorímetros de flujo.

Dentro del segundo grupo, se encuentran los calorímetros diferenciales de barrido (DSC), en los cuales se mide simultáneamente el flujo de calor en la muestra y en una muestra de referencia. Este método es especialmente adecuado en el estudio de transiciones de primer orden ya que proporcionan el calor latente en la transición y ha sido el método utilizado en el trabajo que se presenta en el capítulo 3.

Las medidas de DSC fueron realizadas en el calorímetro del Departamento de Física Fonamental de la Universidad de Barcelona. Una descripción detallada del sistema experimental se puede encontrar en la referencia [128]. El calorímetro ha sido especialmente diseñado para operar en el rango de temperaturas de 10 a 300 K y con campos magnéticos hasta 5 T y permite realizar medidas tanto a campo constante (barriendo en temperatura) como a temperatura constante (barriendo en campo). En la figuras 1.3 *a*) y 1.4 se puede ver un esquema y fotografías del dispositivo.

El calorímetro consta de un bloque de cobre unido mecánicamente a un tubo de acero. Sobre dos superficies planas y paralelas del bloque de cobre se encuentran dos sensores (compuestos de baterías de termopares de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), conectados diferencialmente. La muestra objeto de estudio y la referencia están situadas directamente sobre cada uno de los sensores, sujetadas con hilo de nylon. Todo el conjunto está dispuesto de forma que se establece un buen contacto térmico entre la muestra, la referencia, los sensores y el bloque de cobre. En la figura 1.3 *b*) se muestra un detalle del esquema del calorímetro, donde se representa el flujo de calor en una transición exotérmica.

El cableado eléctrico sale del calorímetro por unos orificios de 2.5 mm de diámetro hacia el tubo de acero y están térmicamente acoplados a la parte superior del bloque de cobre, evitando gradientes térmicos, que pueden generar voltajes termoeléctricos espurios. La temperatura de la muestra se varía cambiando la temperatura del espacio del criostato en el que el calorímetro esta inserto y se mide sobre el bloque de cobre con una resistencia de carbón. El sistema se mantiene con una presión de helio entre 200 y 600 mbar. El conjunto muestras, sensores y bloque de cobre se cubre con un cilindro de cobre para minimizar la convección del gas dentro del calorímetro. Todo el conjunto calorimétrico está instalado en un criostato equipado con un imán superconductor Teslatron de Oxford Instruments Superconductivity. El campo

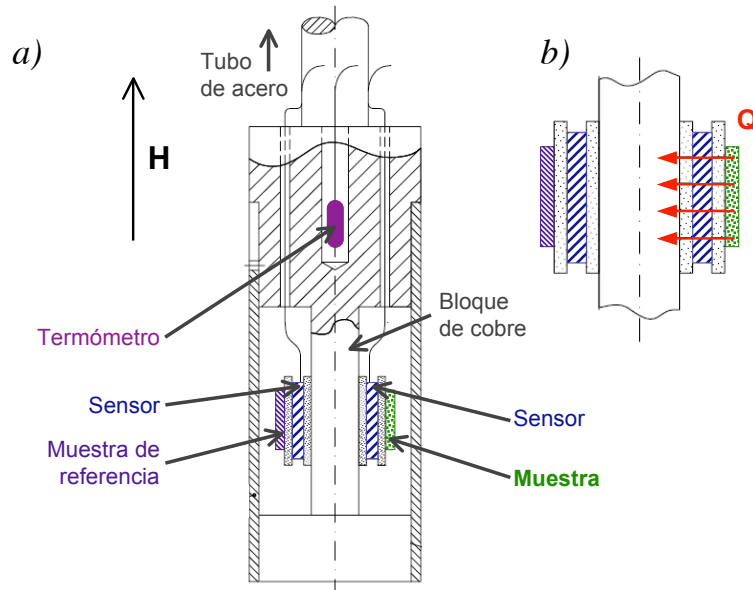


Figura 1.3: *a)* Esquema del calorímetro diferencial de barrido del Departamento de Física Fonamental de la Universidad de Barcelona. Se muestran los sensores, el termómetro, la muestra de referencia y la muestra. El campo magnético  $H$  se aplica a lo largo de eje de simetría del calorímetro. *b)* Detalle que representa el flujo de calor en una transición exotérmica.

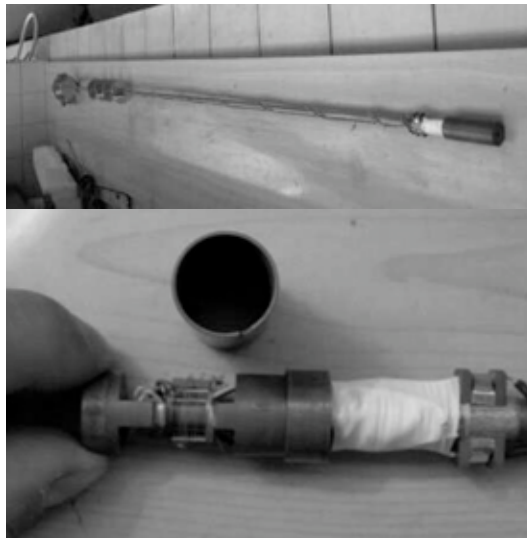


Figura 1.4: Vista y detalle del calorímetro diferencial de barrido del Departamento de Física Fonamental de la Universidad de Barcelona.

magnético se aplica a lo largo del eje de simetría del calorímetro.

El calor emitido o absorbido por la muestra se determina a partir del voltaje generado por los sensores (termopares), que se mide con un nano-voltímetro Keithley. Dado que los dos sensores se encuentran conectados diferencialmente, los efectos debidos al cambio continuo de la temperatura se minimizan, ya que el flujo de calor en la referencia se resta del de la muestra.

## 1.5. Técnicas neutrónicas

Los experimentos de difracción de neutrones y difracción de neutrones a bajo ángulo en muestras policristalinas que se presentan en esta memoria han sido realizados en dos instrumentos del Instituto Laue-Langevin (ILL). ILL<sup>5</sup> es un centro internacional situado en Grenoble, Francia, que dispone de un reactor de neutrones. Su fuente de neutrones es la de mayor flujo de neutrones en el mundo dedicado a la investigación civil básica y proporciona neutrones a más de 40 instrumentos dedicados a la dispersión elástica e inelástica de neutrones y a la física nuclear y de partículas.

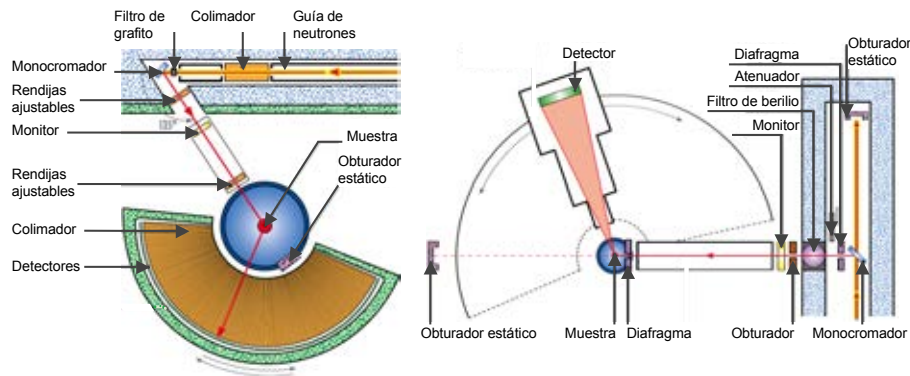


Figura 1.5: Esquema del difractómetro de dos ejes de alta resolución D2B (izquierda) y del difractómetro de bajo ángulo D16 (derecha), ambos del Institut Laue-Langevin, Grenoble, Francia.

- Los experimentos de **difracción de neutrones** en muestra policristalina se han realizado en el difractómetro D2B. Este instrumento es un difractómetro de dos ejes de alta resolución. Su fuente de neutrones es una guía de neutrones térmicos dentro de la sala del reactor. D2B está especialmente dedicado

<sup>5</sup><http://www.ill.fr/>

al refinamiento Rietveld de grandes estructuras, superconductores, materiales cuasi-cristalinos y magnetismo. La figura 1.5 (izquierda) muestra un esquema del difractómetro. D2B se caracteriza por el alto valor del ángulo que forma la guía de neutrones con la dirección de salida de los neutrones hacia la muestra (ángulo de *take off* =  $135^\circ$ ). El monocromador consta de 27 cristales de germanio y el detector está compuesto de 128 tubos contadores de neutrones de  $^3\text{He}$ , distanciados  $2\theta = 2.5^\circ$  entre sí. Las medidas se tomaron con una longitud de onda  $\lambda = 1.59 \text{ \AA}$  en un rango  $10^\circ < 2\theta < 150^\circ$  y con un paso de  $\Delta\theta = 0.05^\circ$ . Se ha utilizado un criostato que permite realizar medidas en el rango  $1.5 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ .

- Las medidas de **difracción de neutrones a bajo ángulo** (SANS) han sido realizadas en el difractómetro de bajo ángulo D16 situado en una de las salas de guías de neutrones externas al reactor. D16 es un difractómetro especialmente diseñado para el estudio de sistemas parcialmente ordenados, difracción a bajo ángulo o difracción de polvo en un rango intermedio de transferencia de momento. El difractómetro usa un monocromador de grafito y un detector múltiple de  $^3\text{He}$  con un área de  $256 \times 256 \text{ mm}$  y un tamaño de píxel de  $2 \times 2 \text{ mm}$ . El rango de momento transferido es  $0.01 \text{ \AA}^{-1} < q < 2.4 \text{ \AA}^{-1}$  con una resolución  $q = 0.0028 \text{ \AA}^{-1}$ . Las medidas se han realizado en una configuración de dos ejes, con la longitud de onda estándar del instrumento  $\lambda = 4.54 \text{ \AA}$  y en un criostato con un imán superconductor de campo vertical. La figura 1.5 (derecha) muestra un esquema del difractómetro.

## 1.6. Dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X

Cuando una partícula cargada se acelera, por ejemplo moviéndose en una trayectoria curvilínea, emite luz, tal y como describen las leyes de Maxwell. En concreto, cuando la trayectoria de un electrón relativista (i.e. electrón que ha sido acelerado a velocidades cercanas a la de la luz) se curva por el efecto de un campo magnético, éste emite luz tangencialmente a su trayectoria. Esta luz se denomina radiación de sincrotrón. La producción y uso de dicha radiación ha evolucionado de una manera espectacular desde su primera observación en 1947 en un laboratorio de General Electric en Estados Unidos. La radiación de sincrotrón ha pasado de ser una vía de pérdida de energía en los aceleradores dedicados a la física de partículas, a ser producida en grandes instalaciones dedicadas a su explotación. Las instalaciones de radiación de sincrotrón actuales, desarrolladas a partir de los años noventa y denominadas sincrotrones de tercera generación, son fuentes de radiación extraordinariamente brillantes,



y se han convertido en una herramienta esencial en la investigación básica y aplicada.

La radiación de sincrotrón se produce en un *anillo de almacenamiento* de electrones. Previamente, los electrones se emiten en paquetes en un *cañón de electrones*, son acelerados en un acelerador lineal (*linac*) y transmitidos a un acelerador circular (*booster*) donde son nuevamente acelerados. Una vez alcanzadas energías entre 2 y 8 GeV (dependiendo de cada instalación), estos electrones son inyectados en el *anillo de almacenamiento*. La figura 1.6 muestra un esquema de un sincrotrón.

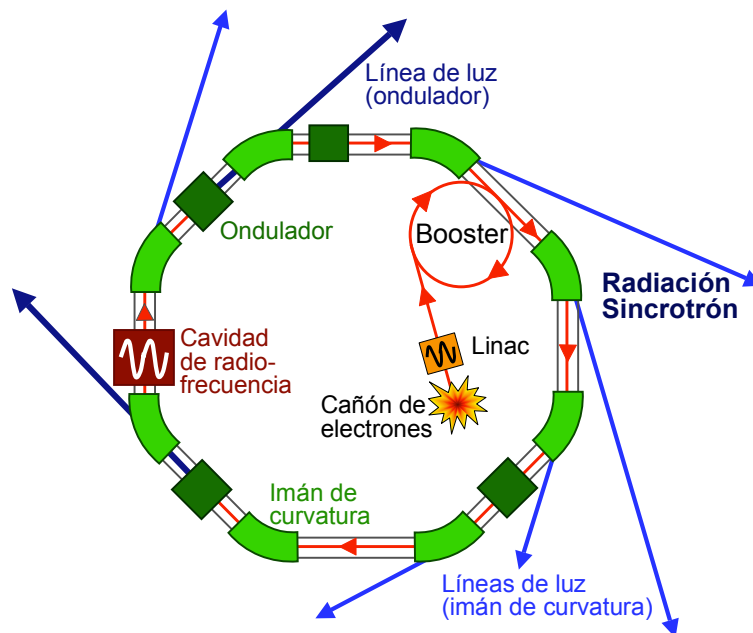


Figura 1.6: Esquema de un sincrotrón (ver texto).

El anillo de almacenamiento tiene secciones curvas y rectas, de manera que la trayectoria que siguen los electrones se cierra. Los electrones se mantienen en su órbita mediante *imanes de curvatura*, que los desvían varios grados respecto a su trayectoria rectilínea debido a la fuerza de Lorentz. En este cambio de dirección los electrones emiten radiación de sincrotrón con un amplio espectro de energías característico, como se muestra esquemáticamente en la figura 1.7. Las *líneas de luz* se sitúan a lo largo del anillo, en las tangentes de la trayectoria de los electrones, de forma que la luz emitida llegan a las muestras objeto de estudio. Estas líneas son diseñadas para utilizar una técnica específica.

En el anillo, una *cavidad de radiofrecuencia* suministra al paquete de elec-

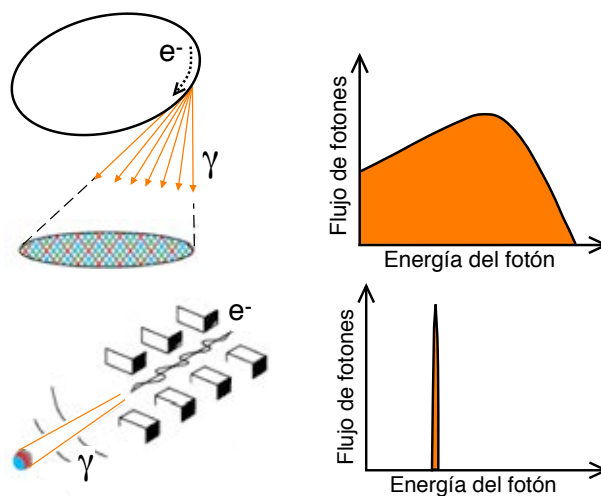


Figura 1.7: Arriba: radiación de sincrotrón producida por electrones desviados de su trayectoria rectilínea por un imán de curvatura. A la derecha se muestra el espectro de energía de esta radiación. Abajo: radiación de sincrotrón producida por electrones desviados de su trayectoria rectilínea por un ondulator. A la derecha se muestra el espectro de energía de esta radiación.

trones la energía que éstos han perdido en radiación al dar una vuelta, empaquetándolos en la dirección del movimiento. Además en las secciones rectas del anillo de almacenamiento se sitúan *imanes refocalizadores*, que mantienen los electrones en un haz pequeño y bien definido, de forma que la emisión de radiación de sincrotrón es extraordinariamente brillante.

Por otra parte, en las secciones rectas situadas entre los imanes de curvatura se pueden colocar otros dispositivos, denominados *onduladores*, formados por complejas estructuras periódicas de pequeños imanes. Los pequeños imanes fuerzan a los electrones a seguir una trayectoria ondulada, de forma que emiten radiación de sincrotrón. Los onduladores están diseñados de forma que la radiación emitida en cada imán interfiera entre sí constructivamente para ciertas longitudes de onda, que se pueden variar en un amplio espectro. El resultado es una fuente radiación con energías cercanas a las de los rayos X y con un gran número de características interesantes, como por ejemplo:

- gran intensidad: los onduladores proporcionan luz con una intensidad hasta nueve ordenes de magnitud mayor que las fuentes convencionales de rayos X.
- energía sintonizable: gracias a un monocromador y cambios en la configuración del ondulator.

- polarización: lineal o circular.
- alta colimación
- coherencia parcial
- estructura temporal pulsada.

Esta fuente de rayos X resulta esencial para numerosas técnicas experimentales. En concreto, en el trabajo que se presenta en esta memoria incluye medidas dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X (XMCD). El XMCD se define como la diferencia entre la intensidad de luz absorbida por una muestra para las dos polarizaciones circulares opuestas. Los espectros de dicroísmo se obtienen a partir de la diferencia entre las medidas de la absorción de la luz polarizada circular izquierda ( $I_{-}(E)$ ) y derecha ( $I_{+}(E)$ ) en función de la energía:

$$\text{XMCD}(E) = I_{-}(E) - I_{+}(E) \quad (1.1)$$

Los detalles de los fundamentos físicos de esta técnica se describen en el capítulo 4. Los experimentos de XMCD presentados en esta memoria se han realizado en los tres sincrotrones que se describen a continuación.

### 1.6.1. Advanced Light Source

Advanced Light Source<sup>6</sup> (ALS), situado en Berkeley, California, fue la primera fuente de radiación de sincrotrón de tercera generación en operar en el rango de los rayos X blandos.

Con una circunferencia de 196.8 m y una energía nominal de los electrones de 1.9 GeV, es uno de los sincrotrones mas brillantes y dispone de 35 líneas de luz, de las cuales 10 obtienen la luz a partir de onduladores. Dentro de ALS, las medidas de dicroísmo circular magnético de rayos X se realizaron en la línea 4.0.2.

Esta línea dispone de un ondulator elíptico EPU5 y está dedicada a la espectroscopía magnética en el rango de energías 50 – 1900 eV. La figura 1.9 presenta un esquema de la línea, donde se muestran los distintos componentes ópticos. Las medidas se han realizado en un criostato especialmente dedicado para las medidas de XMCD a bajas temperaturas (hasta 0.5 K) y altos campos magnéticos (hasta 6 T).

---

<sup>6</sup><http://www-als.lbl.gov/als/>



Figura 1.8: Vista aérea de Advanced Light Source, Berkeley, California

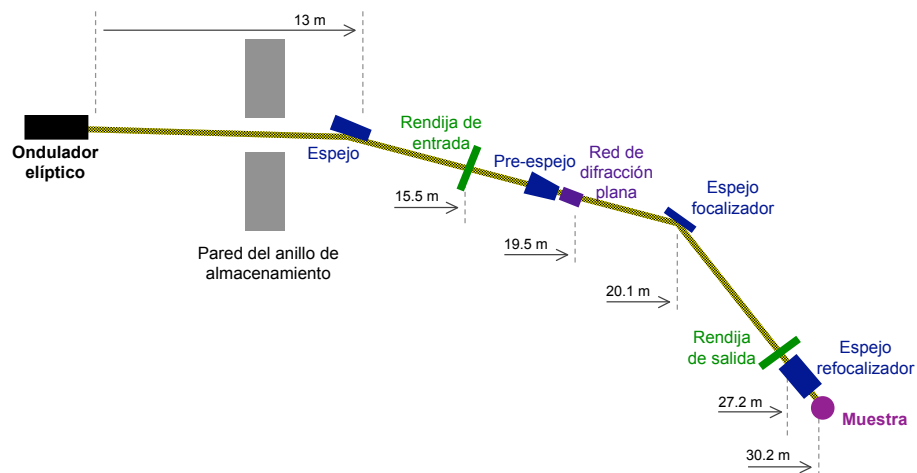


Figura 1.9: Esquema de la línea de espectroscopía magnética 4.0.2 en Advanced Light Source, Berkeley, California

### 1.6.2. BESSY

BESSY II <sup>7</sup> es un sincrotrón de tercera generación de reciente construcción. Operativo desde 1998, está situado en Berlín. Tiene una circunferencia de 240 m y una energía nominal de los electrones de 1.7 GeV. Ofrece 10 líneas de luz a partir de imanes de curvatura y 14 a partir de onduladores, estando muchas de estas líneas divididas en varias ramas. Las medidas de dicroísmo circular magnético de rayos X se realizaron en la línea ID-05-2. Dicha línea

<sup>7</sup><http://www.bessy.de/>

dispone de dos onduladores elípticos UE56 de tipo APPLE, que se pueden utilizar independientemente. En esta línea se pueden realizar experimentos de XMCD en un rango de energías 90– 1300 eV. Las medidas presentadas en esta memoria se han realizado en un criostato con un imán superconductor de 7 T.

### 1.6.3. European Synchrotron Radiation Facility

El ESRF<sup>8</sup> es una gran instalación financiada por dieciocho países europeos e Israel. Es una de las tres fuentes de radiación de sincrotrón más brillantes del mundo y la más importante en Europa. Está situada en Grenoble, Francia. La energía nominal de los electrones en el anillo es de 6 GeV y tiene una circunferencia de 844 m con 40 líneas de luz operativas.

Se han realizado experimentos de XMCD en dos líneas del ESRF: ID08 e ID12. Ambas líneas están dedicadas a la espectroscopía magnética, la primera en el rango de rayos X *blandos* (0.4 – 1.6 keV) y la segunda en los rayos X *duros* (2 – 20 keV) y por tanto son complementarias. En ID08 la luz  $\sim 100\%$  polarizada se obtiene a partir de dos onduladores APPLE II. La línea ID12 tiene instalados tres onduladores (APPLE-II, HELIOS-II y EMPHU) optimizados para complementarse unos a otros, que proporcionan independientemente luz circular o linealmente polarizada a distintas energías (5 – 9.1 keV, 3.16 – 6.2 keV y 1.6 – 4.35 keV para el primer armónico respectivamente). En ambas líneas, los experimentos se han realizado en criostatos con un imán superconductor de 7 T.



Figura 1.10: Vista del Instituto Laue-Langevin y del European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Francia.

---

<sup>8</sup><http://www.esrf.fr/>



## Capítulo 2

# Síntesis y caracterización de las muestras

### 2.1. Fases de Laves de cobalto

Las fases de Laves de cobalto,  $R\text{Co}_2$  (donde  $R$  es una tierra rara), han sido extensamente estudiadas desde los años sesenta [36, 60, 98, 133, 158, 192]. Para una recopilación de los trabajos experimentales anteriores a 1990 ver las tablas Landolt-Börnstein por Burzo, Chelkowski y Kirchmayr [15]. Duc y Brommer [47] o Gratz y Markosyan [91] han realizado recopilaciones más recientes.

Esta familia de compuestos tiene particular interés dada su sencillez estructural, que facilita una interpretación de sus propiedades físicas basándose en modelos teóricos simples. A pesar de la citada simplicidad estructural de las fases de Laves; algunas de las propiedades electrónicas y magnéticas de los compuestos de cobalto son complejas y su interpretación es aún objeto de controversia. En esta memoria se presenta un estudio de la serie  $R\text{Co}_2$  mediante técnicas experimentales no disponibles en los primeros trabajos realizados hace décadas, como dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X (XMCD) y difracción de neutrones a bajo ángulo (SANS). Estas técnicas, como veremos en los siguientes capítulos, desvelan comportamientos nuevos y peculiares de las fases de Laves de cobalto, que hasta ahora habían pasado desapercibidos.

En la sección 2.2 se presenta la estructura cristalina de las fases de Laves y en la sección 2.3 se introducen las características más notables de su estructura electrónica. A continuación, en las secciones 2.4, 2.5 y 2.6 se describe la síntesis y caracterización estructural y magnética de las muestras utilizadas en este trabajo. Se ha dedicado una atención especial a la caracterización de las

muestras sintetizadas del compuesto  $\text{ErCo}_2$  dado que gran parte del estudio presentado en esta memoria se centra en sus propiedades magnéticas.

## 2.2. Estructura cristalina

Los compuestos  $R\text{Co}_2$  cristalizan en una estructura cúbica tipo  $\text{MgCu}_2$  (C15, grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ) con 8 átomos de  $R$  y 16 de Co por celda unidad [175, 197]. Los átomos  $R$  forman una red tipo diamante y los átomos de cobalto se disponen en los huecos formando tetraedros regulares. En las figuras 2.1 y 2.2 se puede ver la estructura cristalina C15 y dos proyecciones de ésta sobre las direcciones  $[100]$  y  $[110]$  respectivamente. En ambas figuras los círculos grandes representan la tierra rara y los pequeños los átomos de Co. Las distancias a primeros, segundos y terceros vecinos son las mostradas en el cuadro 2.1 en función del parámetro de red  $a$ , el cual varía entre 7.3 Å y 7.1 Å dentro de toda la serie [13, 16, 36, 83, 98, 119, 129, 192]. La figura 2.3 muestra la variación de  $a$  para algunos de los compuestos  $R\text{Co}_2$ , donde se aprecia la habitual contracción lantánida.<sup>1</sup>

Aunque a altas temperaturas los compuestos de esta serie tienen una estructura cúbica, por debajo de su temperatura de orden magnético todos ellos presentan una fuerte distorsión anisótropa respecto de la estructura cúbica. Además, a más bajas temperaturas, los compuestos  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{HoCo}_2$  tienen otra transición, que es de primer orden, pasando a ser su estructura cristalina ortorrómbica [88, 90, 120].

## 2.3. Estructura electrónica y magnética

En los compuestos  $R\text{Co}_2$ , la estructura electrónica de la banda  $3d$  del cobalto está próxima a la condición crítica para la formación de momento magnético. Los compuestos formados con tierras raras no magnéticas son paramagnetos de Pauli en los que la hibridación de la banda  $3d$  del cobalto con las funciones de onda  $d$  de la tierra rara (i.e.  $4d$  en  $\text{YCo}_2$ ,  $5d$  en las fases de Laves formadas con los elementos lantánidos) juega un papel esencial en las propiedades del sistema.

---

<sup>1</sup>Contracción lantánida: a medida que se incrementa la carga nuclear y el número de electrones  $4f$  en las tierras raras, su radio iónico disminuye. Esto es debido a que el efecto de pantalla de los electrones más externos del ion ( $5d$ ) por los electrones  $4f$  es muy poco efectivo. Por tanto, al aumentar el número atómico dentro de la serie, la carga nuclear efectiva experimentada por cada electrón externo aumenta, produciendo una reducción de tamaño del ion.



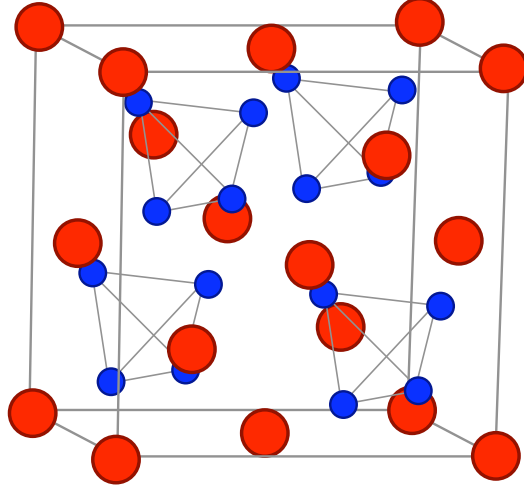


Figura 2.1: Representación de la estructura cúbica C15 de la serie de compuestos  $R\text{Co}_2$ . Los círculos grandes representan la tierra rara y los pequeños el cobalto. Los átomos  $R$  forman una red tipo diamante y los átomos de Co se disponen en los huecos formando tetraedros regulares.

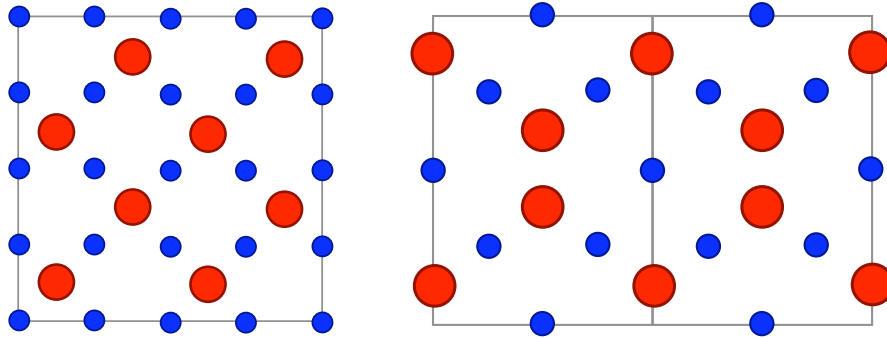


Figura 2.2: Proyecciones sobre las direcciones  $[100]$  (izquierda) y  $[110]$  (derecha) de la estructura cúbica C15 de la serie de compuestos  $R\text{Co}_2$ . Los círculos grandes representan la tierra rara y los pequeños el cobalto.

En 1975 Bloch y colaboradores [8] predijeron que la aplicación de altos campos magnéticos ( $> 140$  T) induciría momento magnético en la banda  $3d$ , de forma que el cobalto debería sufrir una transición metamagnética a un estado ferromagnético. En los años setenta no se disponía de tan altos campos magnéticos, por lo que la comprobación experimental no llegó hasta 1989 de la mano de Goto y colaboradores [87]. En este trabajo determinaron los campos

	$R - R$	$R - \text{Co}$	$\text{Co} - \text{Co}$
1 <sup>er</sup> vecino	$\sqrt{3}/4 a$	$\sqrt{11}/8 a$	$\sqrt{2}/4 a$
2 <sup>o</sup> vecino	$\sqrt{2}/2 a$	$3\sqrt{3}/8 a$	$\sqrt{6}/4 a$
3 <sup>er</sup> vecino	$\sqrt{11}/4 a$	$\sqrt{43}/8 a$	$\sqrt{2}/2 a$

Tabla 2.1: Distancia a los primeros vecinos en los compuestos  $R\text{Co}_2$  en función del parámetro de red  $a$ .

críticos para los compuestos  $\text{YCo}_2$  (70 T) y  $\text{LuCo}_2$  (75 T). En la figura 2.4 se puede observar dicha transición metamagnética en el compuesto  $\text{YCo}_2$ .

La figura 2.5 muestra la densidad de estados local del compuesto  $\text{YCo}_2$  así como la de sus compuestos isoestructurales  $\text{YFe}_2$ ,  $\text{YNi}_2$  calculadas usando la aproximación “tight-binding”(TBA) por Yamada y colaboradores [199, 200]. Los resultados de estos cálculos demuestran la fuerte hibridación entre los estados  $3d$  del metal de transición y  $4d$  de Y. En los tres compuestos se observa un pico estrecho en la densidad de estados debido a los estados  $3d$  seguido, a más altas energías, de una zona plana debida a los estados  $4d$ . La posición del nivel de Fermi está íntimamente relacionada con sus propiedades magnéticas. Por un lado, en  $\text{YNi}_2$  el nivel de Fermi se encuentra en la zona plana de la densidad de estados y el criterio de Stoner<sup>2</sup> para el ferromagnetismo no se cumple: el compuesto es un paramagneto de Pauli. En el otro extremo, el nivel de Fermi de  $\text{YFe}_2$  se encuentra en el máximo de la densidad de estados y el criterio de Stoner se cumple ampliamente de forma que la subred del hierro presenta magnetización espontánea.

Sin embargo, para el compuesto  $\text{YCo}_2$ , el nivel de Fermi se encuentra en una zona de gran pendiente negativa de la densidad de estados, como se puede ver en la figura 2.5. Por lo tanto, la variación de parámetros externos como la presión o el campo magnético aplicado puede desplazar la energía de Fermi hacia el máximo de la densidad de estados, y cumplirse el criterio de Stoner para la formación de momento magnético en la subred de Co. En los compuestos  $R\text{Co}_2$  formados con una tierra rara magnética, la banda  $3d$  del Co es muy

<sup>2</sup>El modelo de Stoner predice la condición para la formación de momento magnético en los electrones deslocalizados  $3d$ . Sea  $U_{\text{eff}}$  la energía efectiva de intercambio por par de electrones  $3d$  y  $N(E_F)$  la densidad de estados en el nivel de Fermi, la condición para la existencia de magnetización espontánea es  $U_{\text{eff}}N(E_F) > 1$ , i.e. es necesario que tanto el intercambio como la densidad de estados en el nivel de Fermi sean grandes para se cumpla el criterio de Stoner [164].

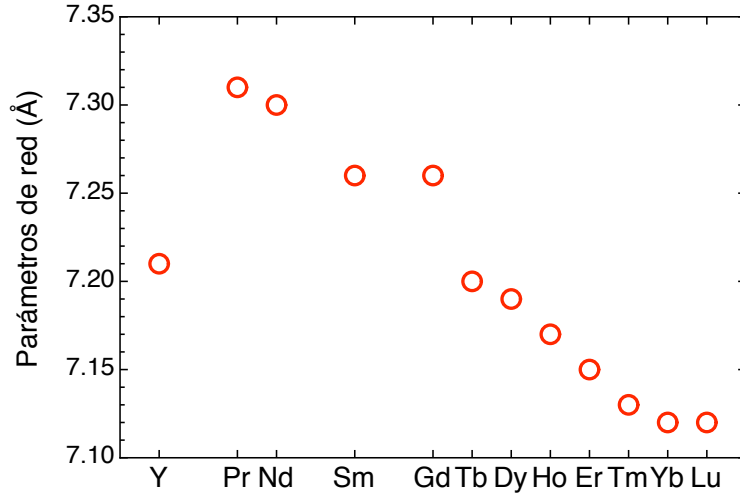


Figura 2.3: Parámetros de red de los compuestos de la serie  $R\text{Co}_2$  a temperatura ambiente [13, 16, 36, 98, 83, 119, 129, 192].

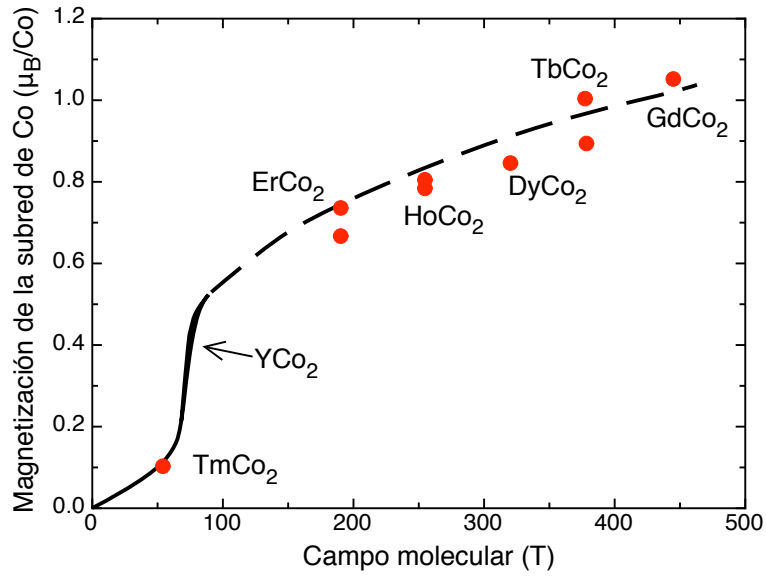


Figura 2.4: Variación del momento magnético  $3d$  de Co con el campo molecular para algunos compuestos  $R\text{Co}_2$ . La línea continua es la magnetización experimental de  $\text{YCo}_2$  y la línea discontinua es una guía para el ojo (valores obtenidos de la literatura [87, 66, 43, 91]).

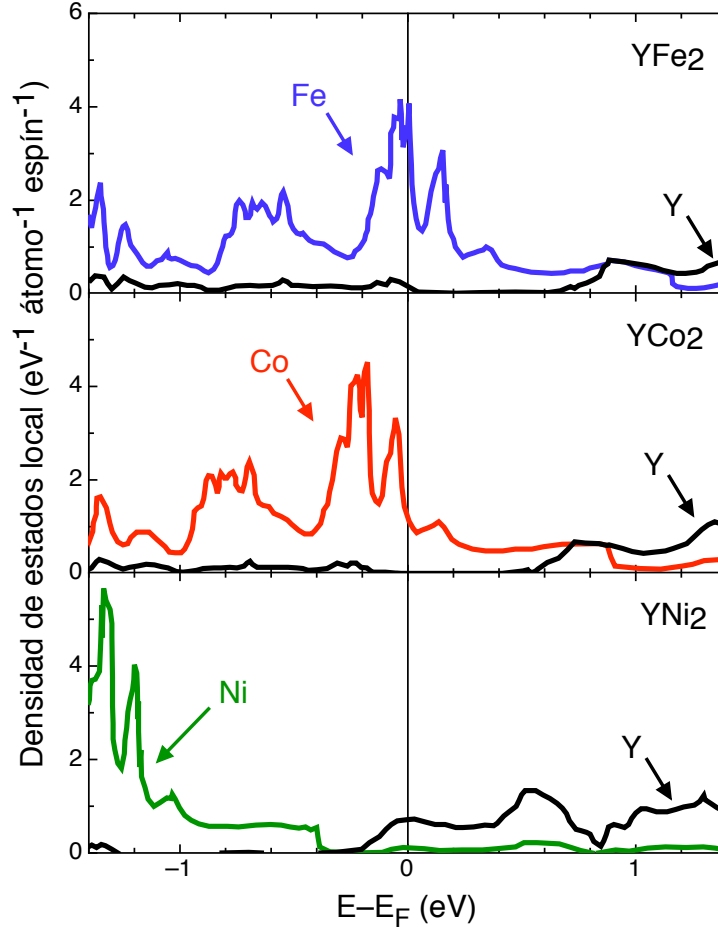


Figura 2.5: Densidades de estados de los electrones  $3d$  del metal de transición y los electrones  $4d$  del Y en estado paramagnético calculadas por Yamada et. al. para  $\text{YFe}_2$ ,  $\text{YCo}_2$  y  $\text{YNi}_2$  [199, 200].

sensible tanto a dichos parámetros externos como al campo molecular creado por la tierra rara. En concreto, el campo interno creado por la subred de  $R$  polariza la subred de Co, dando lugar a la formación de momento magnético de Co. En la figura 2.4 se muestra la variación del momento magnético  $3d$  de Co con el campo molecular para algunos compuestos  $R\text{Co}_2$ .

La interacción de intercambio junto con la tercera regla de Hund<sup>3</sup> determinan que para las tierras raras ligeras el acoplo entre la subred de Co y la de

<sup>3</sup>Tercera regla de Hund: en el estado fundamental del átomo y una vez satisfechas las dos primeras reglas, los electrones se colocan en las capas electrónicas de forma que el valor del momento angular total  $J$  sea igual a  $|L - S|$  si la capa está menos que medio llena y  $L + S$  cuando la capa está más que medio llena.

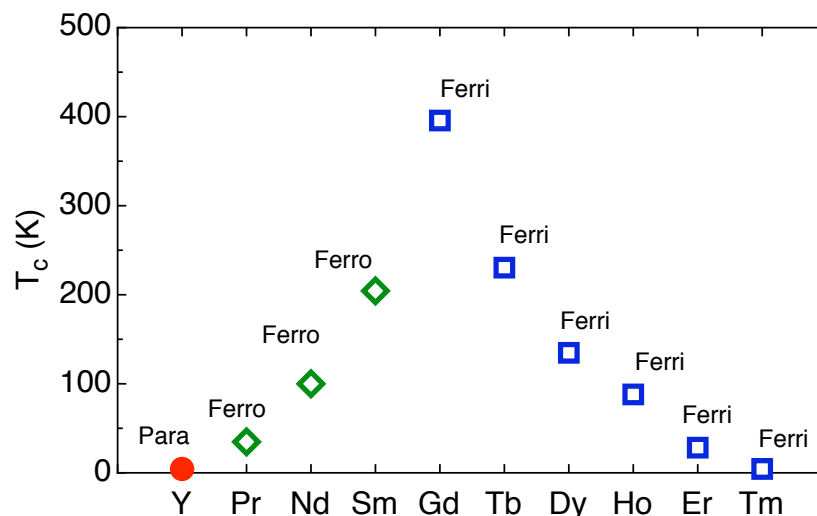


Figura 2.6: Temperaturas críticas y fase magnética a baja temperatura de los compuestos  $R\text{Co}_2$  [7, 14, 15, 46, 47, 49, 50, 52, 60, 80, 84, 99, 109, 115, 119, 129, 133, 141, 144, 169, 170, 183, 188, 189].

$R$  sea ferromagnético y para las tierras raras pesadas antiferromagnético. La figura 2.6 presenta el tipo de ordenamiento magnético para los compuestos de esta serie así como sus temperaturas críticas.

Generalmente se considera que en estos compuestos el acoplo antiferromagnético entre las subredes de  $R$  y  $\text{Co}$  aparece en la transición de orden [47]. Sin embargo, y como veremos más adelante, los resultados de dicroísmo circular en la absorción de rayos X demuestran que éste no es el caso en el compuesto  $\text{ErCo}_2$ . En los capítulos 4, 5, 6 y 7 se estudiarán en detalle las propiedades magnéticas de la banda 3d de  $\text{Co}$  en  $\text{ErCo}_2$  en fase paramagnética.

## 2.4. Síntesis

Las muestras de la serie  $R\text{Co}_2$  objeto del estudio presentado en esta memoria fueron preparadas a partir de la fusión de los elementos puros (al 99.99 %) en los hornos de arco e inducción descritos en capítulo 1. Debido a que las tierras raras son más volátiles que el cobalto, para conseguir muestras monofásicas de  $R\text{Co}_2$  es necesario partir de una mezcla ligeramente no estequiométrica. El valor óptimo del porcentaje de exceso de tierra rara lo determina la experiencia. Para los equipos utilizados y dependiendo de la tierra rara este porcentaje varía entre un 1.5 % y un 3 %. Para evitar pequeñas variaciones de composición dentro de la muestra el proceso de fusión se repite tres o cuatro

veces, volteando la muestra después de cada fusión.

Se han sintetizado diversos lingotes de cada uno de los compuestos con el fin de comprobar la reproducibilidad de los fenómenos observados en el estudio objeto de esta memoria. En los distintos procesos de síntesis se han variado parámetros tales como la velocidad de fusión, la temperatura máxima alcanzada en el horno o incluso el tipo de horno (inducción y arco). Los lingotes sintetizados han sido realizados en siete series, y en lo que sigue nos referiremos a ellos como:

- Horno de inducción:
  - Serie *I1*: TbCo<sub>2</sub>[*I1*], ErCo<sub>2</sub>[*I1*]
  - Serie *I2*: TbCo<sub>2</sub>[*I2*], ErCo<sub>2</sub>[*I2*]
  - Serie *I3*: NdCo<sub>2</sub>[*I3*], PrCo<sub>2</sub>[*I3*], HoCo<sub>2</sub>[*I3*], TbCo<sub>2</sub>[*I3*]
  - Serie *I4*: DyCo<sub>2</sub>[*I4*], YCo<sub>2</sub>[*I4*]
  - Serie *I5*: ErCo<sub>2</sub>[*I5*], NdCo<sub>2</sub>[*I5*], PrCo<sub>2</sub>[*I5*]
  - Serie *I6*: ErCo<sub>2</sub>[*I6*].
- Horno de arco:
  - Serie *A*: HoCo<sub>2</sub>[*A*], DyCo<sub>2</sub>[*A*], ErCo<sub>2</sub>[*A*]

Posteriormente todas las muestras fueron sometidas a un recocido entre 4 y 8 días en atmósfera de Ar a una temperatura entre  $\sim 850$  y  $1000^{\circ}\text{C}$  para obtener una mejor cristalización, así como para reabsorber posibles fases espurias.

Por otra parte el Dr. E. Bauer del Institut für Festkörperphysik (Technische Universität Wien, Austria) nos facilitó un monocristal de ErCo<sub>2</sub> sintetizado por el Dr. Baranov del Institute of Physics and Applied Mathematics (Ural State University, Ekaterinburg, Rusia). Con el fin de identificar su orientación, el monocristal fue analizado por difracción Laue de rayos X. Estas medidas nos permitieron deducir que el monocristal se encontraba maclado. Además, como veremos más adelante, la caracterización magnética indica que el monocristal tiene muchos defectos, por lo que no ha sido utilizado para estudiar las propiedades magnéticas del compuesto.

## 2.5. Caracterización estructural

### 2.5.1. Difracción de rayos X

Todos los compuestos sintetizados han sido analizados mediante difracción de rayos X de muestras en polvo en el difractómetro descrito en el capítulo 1,

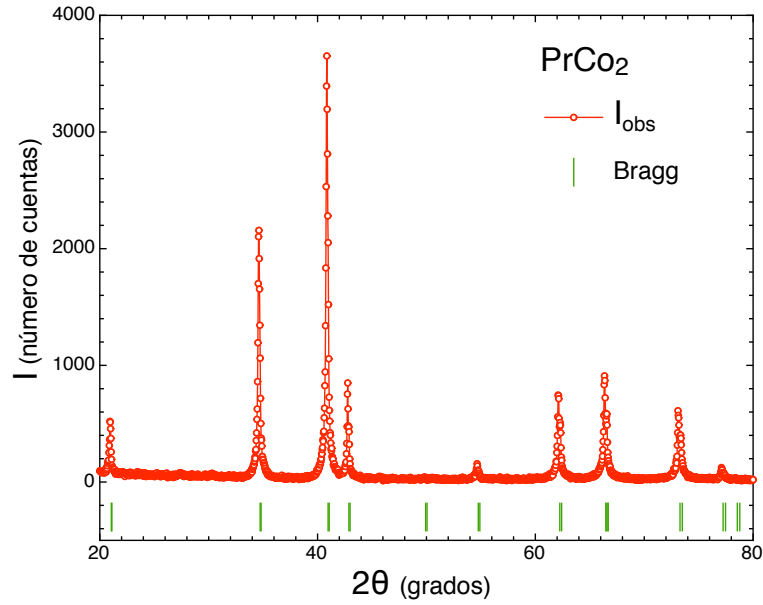


Figura 2.7: Diagrama de difracción de rayos X del compuesto  $\text{PrCo}_2$ . Los círculos son la intensidad observada y las líneas verticales la posición de los picos de Bragg

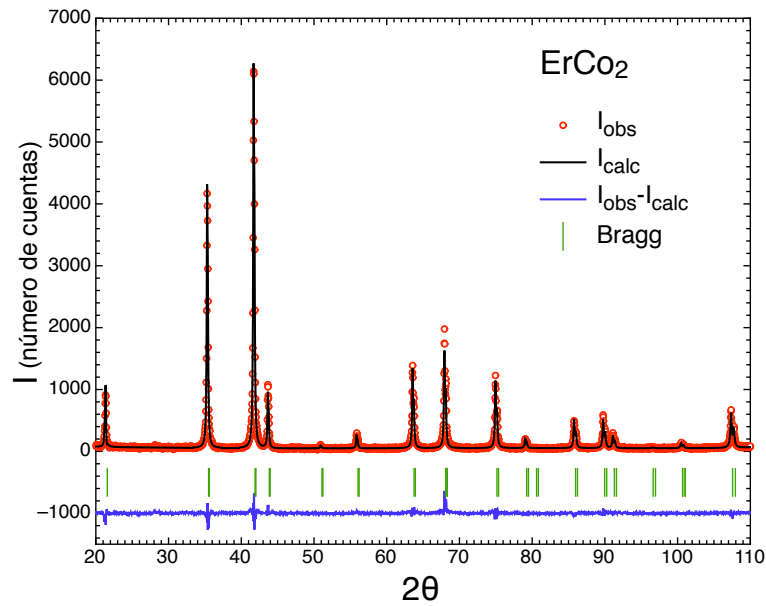


Figura 2.8: Diagrama de difracción de rayos X a temperatura ambiente de la muestra  $\text{ErCo}_2$ [12]. Los círculos son la intensidad observada, sobre ellos en línea continua la intensidad calculada por el método Rietveld. Las líneas verticales indican la posición de los picos de Bragg y debajo en línea continua se muestra la diferencia entre la intensidad observada y la calculada.

para descartar la presencia de impurezas y fases secundarias. Aquellas muestras mal cristalizadas o que presentaban impurezas detectables por rayos X, y por tanto mayores que el 1 %, han sido descartadas (no enumeradas en la sección 2.4). Se han tomado medidas entre  $2\theta = 20^\circ$  y  $80^\circ$  con un paso de  $\delta\theta = 0.03^\circ$ . El análisis de los datos ha sido realizado con el programa FullProf<sup>4</sup> [156]. En la mayor parte de las muestras sintetizadas se ha realizado únicamente un reconocimiento de las posiciones de los picos a partir de la estructura cristalográfica del compuesto (“*pattern matching*”). En la figura 2.7 se muestra el difractograma de una de las muestras de  $\text{PrCo}_2$ , así como las reflexiones esperadas para la fase principal. La posición y anchura de los picos observados indican una buena cristalización y una única fase principal con la estructura cristalográfica esperada.

En las muestras del compuesto  $\text{ErCo}_2$  se ha realizado un estudio más completo: las medidas de difracción de rayos X se extendieron entre  $2\theta = 20^\circ$  y  $110^\circ$  y todos los difractogramas se han ajustado mediante el método de Rietveld usando el programa FullProf. Dentro del error experimental del  $\sim 1\%$ , no se ha observado ninguna fase secundaria o impurezas y la anchura de los picos asegura una buena cristalización. La figura 2.8 muestra el diagrama de difracción para la muestra  $\text{ErCo}_2$ [I2], los picos de Bragg, el refinamiento Rietveld, y la diferencia entre la intensidad observada y el ajuste.

### 2.5.2. Difracción de neutrones

Se han realizado experimentos de difracción de neutrones en la muestra  $\text{ErCo}_2$ [I5] con varios objetivos. Por un lado, se pretendía confirmar la calidad de la muestra, determinar la estructura magnética del compuesto y evaluar los momentos de Co y Er en fase ferrimagnética. Por otro lado, los experimentos de difracción de neutrones permiten examinar posibles contribuciones de agregados magnéticos en la fase paramagnética, estudiando la dispersión a bajo ángulo debida a correlaciones de corto alcance.

Los experimentos se han realizado sobre la muestra  $\text{ErCo}_2$ [I5] en polvo a tres temperaturas (5, 50 y 100 K) en el difractómetro D2B del Instituto Laue-Langevin descrito en el capítulo 1. En la figura 2.9 se pueden observar los tres difractogramas, tomados entre  $2\theta = 10^\circ$  y  $150^\circ$  y con un paso de  $\Delta\theta = 0.05^\circ$ .

Al igual que para las medidas de difracción de rayos X de este compuesto, los tres difractogramas de neutrones se han refinado con el programa FullProf. No se han encontrado diferencias entre los difractogramas de 50 K y 100 K (el cambio en la constante de red es  $< 0.04\%$ ). El difractograma medido en fase ferrimagnética ha sido refinado incluyendo la contribución magnética [157].

<sup>4</sup><http://www.ill.fr/pages/science/IGroups/diff/Soft/fp/>



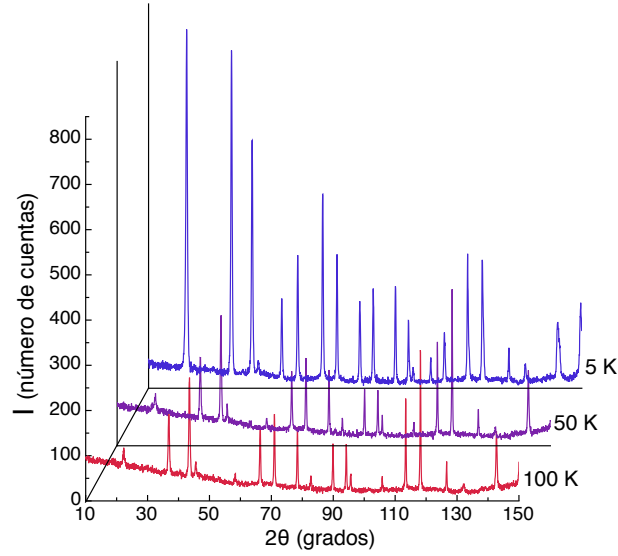


Figura 2.9: Diagrama de difracción neutrones en polvo a 5 K, 50 K y 100 K de la muestra  $\text{ErCo}_2$ [15]

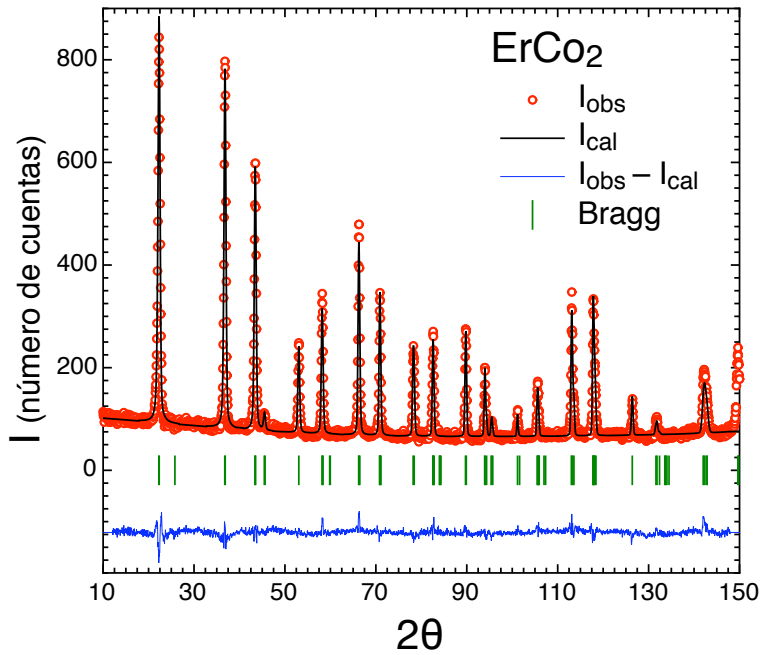


Figura 2.10: Diagrama de difracción de neutrones a 5 K de la muestra  $\text{ErCo}_2$ [15]. Los círculos son la intensidad observada. Sobre ellos, en línea continua la intensidad calculada por el método Rietveld. Las líneas verticales indican la posición de los picos de Bragg y debajo en línea continua se muestra la diferencia entre la intensidad observada y la calculada.

En la figura 2.10 se muestra el diagrama de difracción de neutrones a 5 K junto con el refinamiento Rietveld, los picos de Bragg y la diferencia entre la intensidad observada y la calculada.

El refinamiento Rietveld a 5 K confirma el acoplo antiferromagnético de los momentos magnéticos de Co y de Er con valores netos  $\mu_{Co} = 0.95 \pm 0.03 \mu_B$  y  $\mu_{Er} = 8.84 \pm 0.09 \mu_B$ , en muy buen acuerdo con los valores encontrados en la literatura. [133] La figura 2.11 muestra la estructura cristalográfica de compuesto  $ErCo_2$  después de la distorsión romboédrica que ocurre en  $T_c$  (izquierda) así como la estructura magnética obtenida a partir del refinamiento Rietveld (derecha). El grupo espacial para la estructura en fase ordenada es  $R\bar{3}M$  (correspondiente a una descripción trigonal), en lugar del grupo espacial cúbico  $Fd\bar{3}m$  de alta temperatura (figura 2.1).

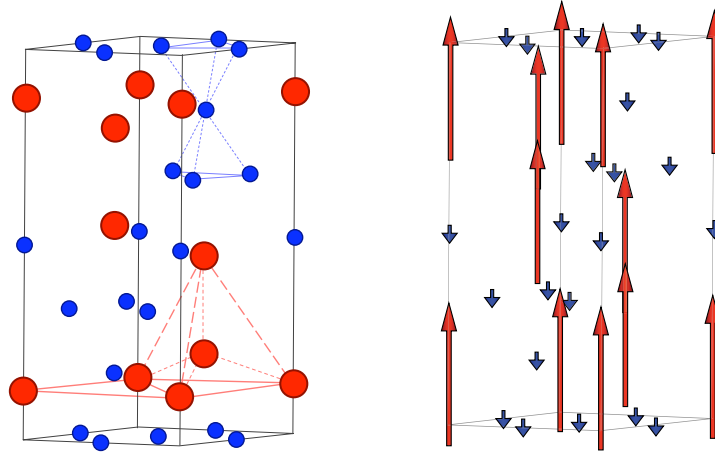


Figura 2.11: Estructura cristalográfica (izquierda) y magnética (derecha) de  $ErCo_2$  obtenida a partir del ajuste Rietveld de la medida de difracción de neutrones a 5 K. Los círculos y flechas grandes representan respectivamente a los átomos y los momentos magnéticos de Er, mientras que los pequeños representan a los de Co. Las líneas discontinuas son una guía para el ojo.

### 2.5.3. Microscopía electrónica de barrido

Algunas de las muestras utilizadas en este trabajo han sido analizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar su homogeneidad. Las posibles fases presentes en la muestra han sido microanalizadas mediante medidas de retro-dispersión de energía de rayos X (EDS).

La figura 2.12 muestra las imágenes construidas con electrones retrodispersados de la superficie fracturada de los compuestos  $HoCo_2$  (izquierda) y  $TbCo_2$  (derecha). Se ha realizado microanálisis EDS sobre las zonas de las

muestras señaladas en las imágenes mediante números. La zona 1 del  $\text{HoCo}_2$  y las zonas 1, 2, 4 y 5 del  $\text{TbCo}_2$  corresponden con la fase principal, y tienen una composición 1:2 estequiométrica dentro de la precisión del instrumento (4 % de error para la tierra rara y 2 % para el Co). Algunas de ellas tienen pequeñas cantidades (7 – 13 %) de oxígeno. Por otro lado, las zonas 2 del  $\text{HoCo}_2$  y 3 del  $\text{TbCo}_2$  se corresponden con pequeñas cantidades de  $R_2\text{O}_3$  ( $R = \text{Ho}$  y  $\text{Tb}$  respectivamente).

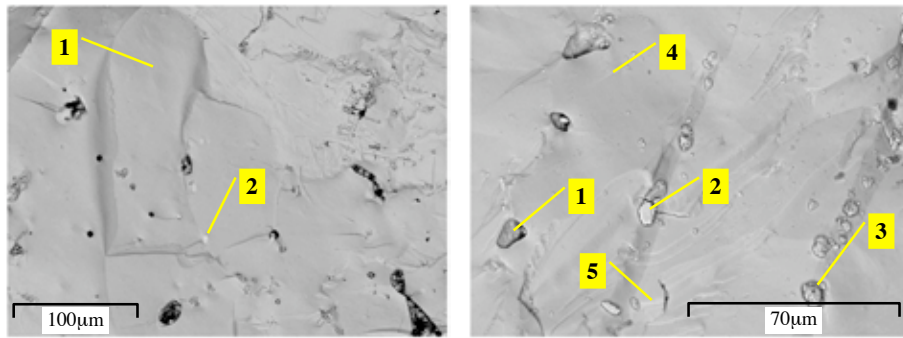


Figura 2.12: Micrografía SEM de las muestras  $\text{HoCo}_2$ [A] (izquierda) y  $\text{TbCo}_2$ [I3] (derecha). Los números señalan aquellas zonas donde se ha realizado microanálisis por EDS.

Estos óxidos de tierra rara se ordenan antiferromagnéticamente a muy bajas temperaturas ( $<5$  K), [134] y por lo tanto no contribuyen significativamente a las propiedades magnéticas de los compuestos en el rango de temperaturas que se estudiarán en este trabajo. Tanto el oxígeno como los óxidos, que no se observaban en las medidas de difracción de rayos X, aparecen en el microanálisis EDS debido a la oxidación de la superficie, que se ha producido posteriormente a la medida de difracción (que fueron tomadas inmediatamente después de sintetizar la muestra) y representan un porcentaje en volumen de la muestra muy pequeño.

Se han tomado así mismo imágenes SEM en varias de las preparaciones de  $\text{ErCo}_2$  y con los tratamientos de la superficie usados en los distintos experimentos llevados a cabo en este compuesto. En concreto en la figura 2.13 se pueden ver imágenes SEM para *i*) la muestra  $\text{ErCo}_2$ [I2], utilizada en los experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC), *ii*) la muestra  $\text{ErCo}_2$ [I5], utilizada en los experimentos de difracción de neutrones a bajo ángulo (SANS) y *iii*) la muestra  $\text{ErCo}_2$ [I1] utilizada en los experimentos de dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X (XMCD).

- i*) Para los experimentos de DSC que se describen en el capítulo 3 son necesarias muestras con caras planas, que se obtienen lijando la superficie.

En las dos imágenes superiores de la figura 2.13 se pueden apreciar cómo en este proceso de lijado, la superficie de la muestra se textura. El análisis EDS indica que, en la muestra  $\text{ErCo}_2[I2]$ , la matriz se corresponde con la fase principal (zona 2) y las pequeñas manchas blancas con las zonas ricas en  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (zonas 1 y 3).

- ii) Para los experimentos de SANS que se describen en el capítulo 5 se ha utilizado una muestra cortada por electroerosión ya que en estos experimentos son necesarias láminas finas pero una superficie lisa y sin texturar, para evitar una contribución a la señal SANS de la microestructura de la superficie. El análisis de la composición de la muestra  $\text{ErCo}_2[I5]$  se realizó en este caso en dos superficies extensas (rectángulos marcados en la figura 2.13, abajo izquierda), y ambas mostraban la composición estequiométrica 1:2 con un 10 % de error.
- iii) En los experimentos de XMCD con rayos X blandos que se describen en los capítulos 4 y 7, se han utilizado muestras fracturadas en alto vacío para obtener una superficie limpia y libre de óxido. En la imagen (figura 2.13, abajo derecha) se puede ver cómo estas muestras se fracturan presentando superficies limpias, rugosas y con aristas.

Igualmente se han realizado imágenes SEM en la muestra  $\text{ErCo}_2[I5]$  en polvo. En la figura 2.14 se aprecian los dos tamaños de grano en los que se rompe el policristal tras molerlo en un mortero de ágata. Los granos más grandes tienen entre 20 y 90  $\mu\text{m}$  de diámetro mientras que los más pequeños tienen  $\sim 1\mu\text{m}$  de diámetro y posiblemente, dado su tamaño, sean granos monocristalinos (zonas 1 y 2). El análisis EDS de esta muestra también indica en este caso que la composición es la estequiométrica 1:2, aunque en los granos monocristalinos la presencia de oxígeno es del 20 – 25 % indicando que han sufrido una fuerte oxidación en la superficie.

En conclusión, al igual que las medidas de difracción de rayos X, el microanálisis EDS de las muestras utilizadas en este trabajo indica que todas ellas presentan una fase principal con una composición estequiométrica 1:2, observándose únicamente cantidades apreciables de óxidos debido a la posterior oxidación de la superficie. La presencia de óxidos no tiene repercusión en las medidas que se presentarán más adelante ya que, por un lado, estos óxidos son paramagnéticos en las temperaturas de medida y por otro lado la ratio entre la superficie oxidada y el volumen de la muestra es pequeño. En las medidas experimentales en las que el efecto de la superficie es relevante, se han usado superficies limpias recién fracturadas en ultra-alto vacío.

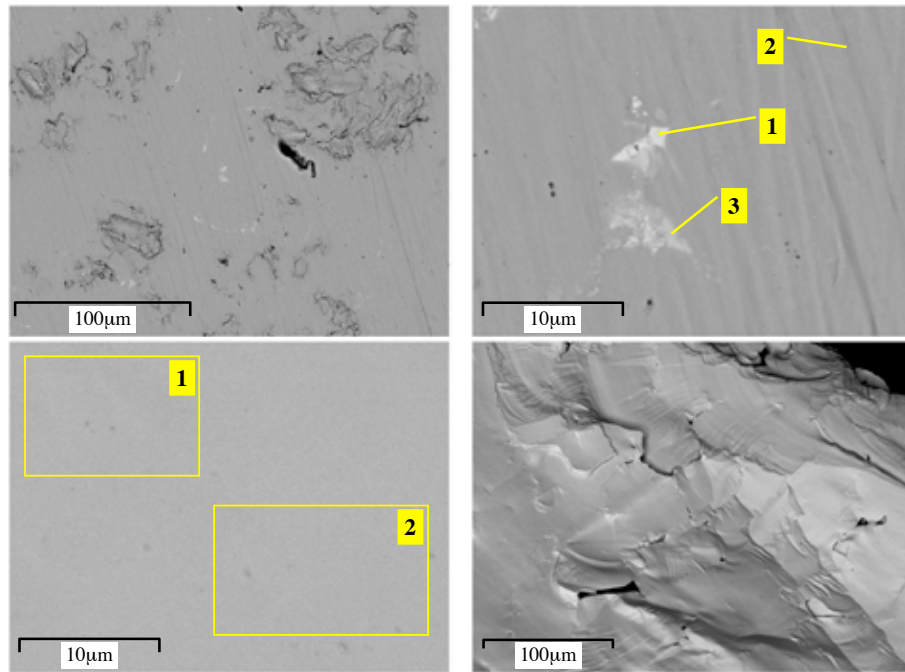


Figura 2.13: Micrografía SEM de varias muestras de  $\text{ErCo}_2$ . Arriba: muestra lijada ( $\text{ErCo}_2[\text{I2}]$ ); abajo izqda.: muestra cortada por electroerosión ( $\text{ErCo}_2[\text{I5}]$ ); abajo dcha.: muestra fracturada ( $\text{ErCo}_2[\text{I1}]$ ). Los números señalan aquellas zonas donde se ha realizado microanálisis por EDS a las que se refiere el texto.

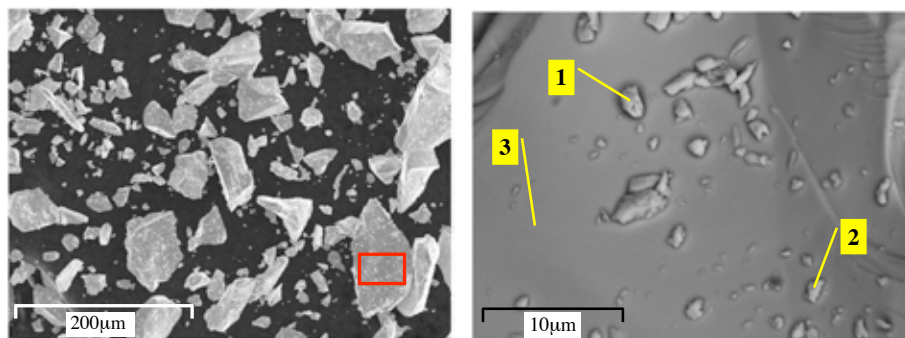


Figura 2.14: Micrografías SEM de  $\text{ErCo}_2[\text{I5}]$  en polvo. La imagen a la derecha es una ampliación del área marcada en rojo en la imagen a la izquierda. Los números señalan aquellas zonas donde se ha realizado microanálisis por EDS citadas en el texto.

## 2.6. Caracterización magnética

### 2.6.1. Medidas de magnetización

Todas las muestras preparadas han sido caracterizadas magnéticamente en el magnetómetro SQUID del servicio de instrumentación científica de la universidad de Zaragoza descrito en el capítulo 1. Se han tomado medidas de magnetización en función de la temperatura,  $M(T)$ , entre 5 y 300 K a campo cero y bajo campos aplicados de hasta 5 T y medidas de imanación en función del campo magnético aplicado,  $M(H)$ , hasta 5 T a distintas temperaturas por encima y por debajo de las transiciones de los compuestos. En el caso del compuesto  $\text{ErCo}_2$  la caracterización magnética macroscópica en función del campo magnético aplicado se completó hasta 9 T por el método de extracción en el magnetómetro PPMS del departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada de la Universidad de Cantabria descrito en el capítulo 1.

Entre las fases de Laves de Co estudiadas en este trabajo, las transiciones de orden de los compuestos  $\text{NdCo}_2$ ,  $\text{PrCo}_2$  y  $\text{TbCo}_2$  son de segundo orden, mientras que las de los compuestos  $\text{ErCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{DyCo}_2$  son de primer orden. En las figuras 2.15, 2.16 y 2.17 se pueden ver ejemplos ilustrativos de medidas  $M(H)$  y  $M(T)$  para los tres compuestos en los que la transición al estado ordenado es de segundo orden. La temperatura de ordenamiento magnético a un campo magnético dado es aquella en la cual la derivada de la curva  $M(T)$  es mínima, obteniéndose en este caso temperaturas críticas de 235 K, 100 K y 40 K a 1 T para  $\text{TbCo}_2$ ,  $\text{PrCo}_2$  y  $\text{NdCo}_2$ , respectivamente.

En el compuesto  $\text{NdCo}_2$ , la estructura cúbica sufre una distorsión tetragonal en  $T_c$  siendo  $[100]$  la dirección de fácil imanación, sin embargo a  $T \sim 43$  K este compuesto tiene una reorientación de espín acompañada por una distorsión ortorrómbica, resultando  $[110]$  la nueva dirección de fácil imanación  $[90]$ . Esta transición de primer orden se puede observar en las medidas de imanación  $M(T)$  (ver figura 2.17). Los compuestos  $\text{PrCo}_2$  y  $\text{TbCo}_2$  no tienen reorientación de espín, y sus direcciones de fácil imanación son respectivamente las direcciones  $[100]$  y  $[111]$ .

Por otro lado, en la figura 2.18 se pueden ver las superficies  $M(H, T)$  obtenidas a partir de las medidas de imanación en función de la temperatura y el campo magnético aplicado para los tres compuestos de la serie en los que la transición a la fase ferrimagnética viene acompañada de una transición estructural:  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$ . Aunque la mayor parte de estas medidas de imanación se realizaron calentando (para  $M(T)$ ) y aumentando el campo magnético aplicado (para  $M(H)$ ), se han realizado también medidas de imanación enfriando y disminuyendo el campo, sin observarse histéresis. Las

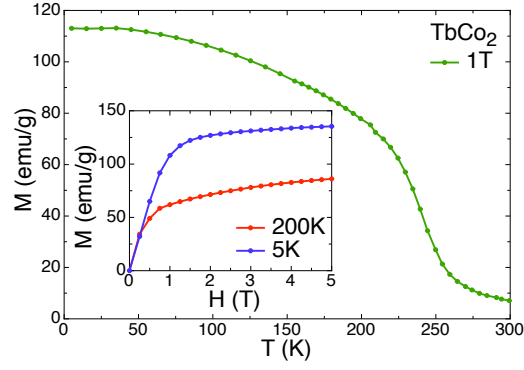


Figura 2.15: Curvas de magnetización  $M(T)$  a  $H = 1$  T y  $M(H)$  a  $T = 5$  y 200 K del compuesto  $\text{TbCo}_2$ .

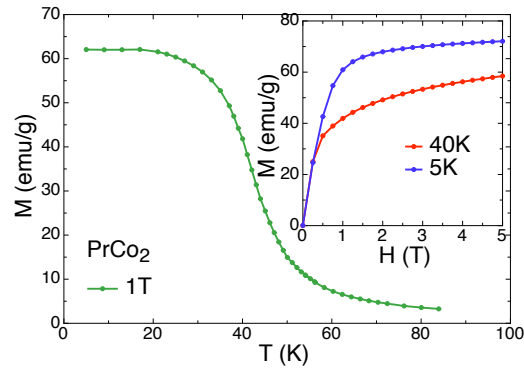


Figura 2.16: Curvas de magnetización  $M(T)$  a  $H = 1$  T y  $M(H)$  a  $T = 5$  y 40 K del compuesto  $\text{PrCo}_2$ .

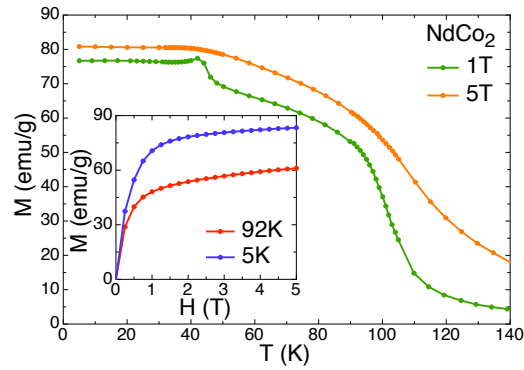


Figura 2.17: Curvas de magnetización  $M(T)$  a  $H = 1$  y 5 T y  $M(H)$  a  $T = 5$  y 92 K del compuesto  $\text{NdCo}_2$ .

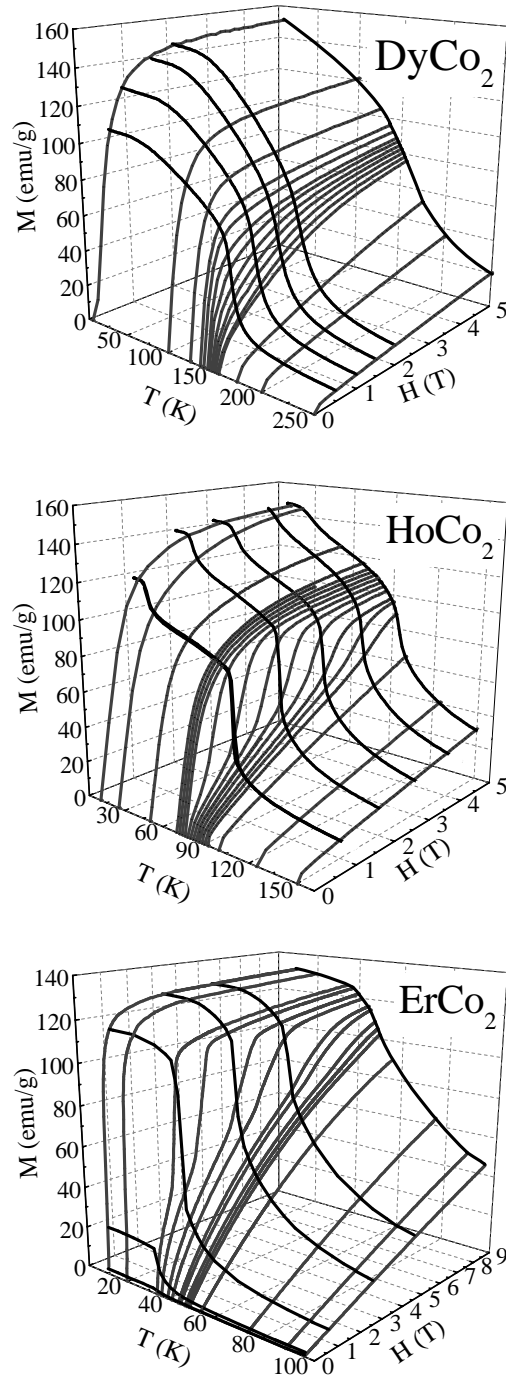


Figura 2.18: Superficie  $M(T, H)$  a partir de medidas de magnetización medidas en SQUID y PPMS para los compuestos con transición de primer orden: DyCo<sub>2</sub>, HoCo<sub>2</sub> y ErCo<sub>2</sub>.



temperaturas de ordenamiento magnético de los compuestos  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$  son respectivamente 150 K, 80 K y 35 K, a  $H = 1$  T.

Tanto las temperaturas críticas obtenidas a partir de las medidas de magnetización como los valores de la imanación en saturación en todos los compuestos estudiados están en buen acuerdo con lo publicado en la literatura [7, 14, 46, 47, 49, 52, 60, 80, 84, 99, 109, 115, 119, 129, 133, 141, 144, 171, 183, 188].

También se han realizado medidas de magnetización en el monocristal de  $\text{ErCo}_2$ . En la figura 2.19 se pueden ver las curvas  $M(T)$  a 1 T y  $M(H)$  a 10 K. La transición magnética está ensanchada y desplazada más de 5 K respecto a la de nuestras muestras policristalinas y a lo publicado en la literatura [1, 150, 195]. Este cristal ha sido utilizado en numerosos experimentos de alta presión, que muy probablemente lo han maclado, como muestran las medidas de difracción Laue de rayos X. Las medidas de imanación indican que las maclas y defectos del monocristal afectan a sus propiedades magnéticas, en concreto a su transición de primer orden.

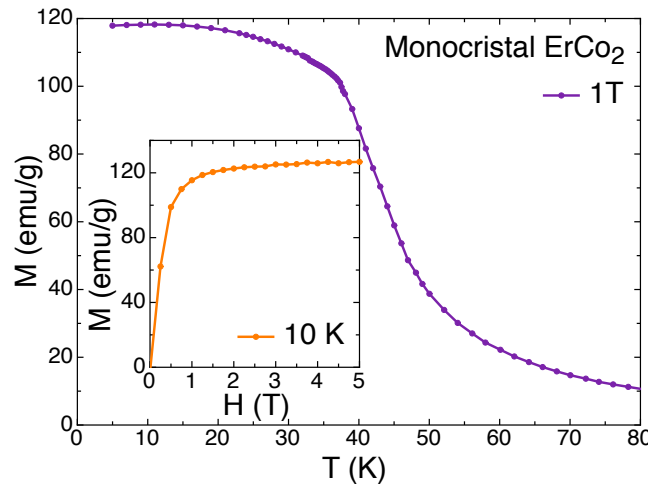


Figura 2.19: Magnetización en función de la temperatura a  $H = 1$  T y del campo magnético a  $T = 10$  K medidas en SQUID del monocristal de  $\text{ErCo}_2$ .

### 2.6.2. Susceptibilidad dinámica

Las medidas de difracción de rayos X y neutrones indican la buena calidad de las muestras de  $\text{ErCo}_2$  y la ausencia de fases espurias, si bien no se puede excluir por completo la presencia de cantidades inferiores al 5 % de impurezas. Por otro lado, aunque no se han detectado indicios de impurezas magnéticas

en las medidas de magnetización, éstas medidas no son sensibles a impurezas magnéticas con valores pequeños de magnetización. Por el contrario, las medidas de susceptibilidad dinámica son extremadamente sensibles a las contribuciones magnéticas provenientes de cualquier impureza, especialmente si ésta tiene un ordenamiento magnético en las temperaturas de medida.

Se han realizado medidas de susceptibilidad dinámica en función de la temperatura ( $\chi_{AC}(T)$ ) en varias muestras de  $\text{ErCo}_2$  de 5 a 300 K. En las figuras 2.20 y 2.21 se presentan la parte real (panel superior) e imaginaria (panel inferior) de las medidas sin campo aplicado en la muestra  $\text{ErCo}_2[I6]$  y bajo campo magnético aplicado de 1 T en la muestra  $\text{ErCo}_2[I1]$  respectivamente.

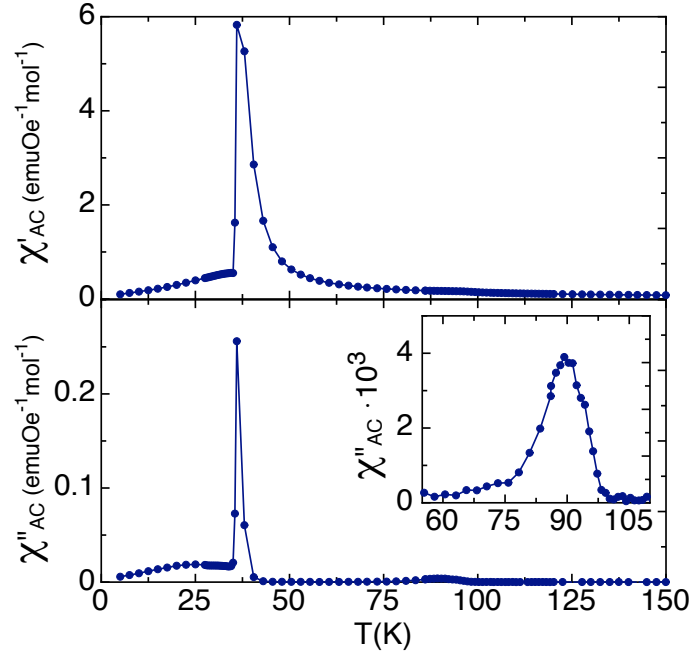


Figura 2.20:  $\chi'_{AC}(T)$  (panel superior) y  $\chi''_{AC}(T)$  (panel inferior) a campo cero de la muestra policristalina  $\text{ErCo}_2[I6]$ . Panel inferior: detalle de  $\chi''_{AC}(T)$  en fase paramagnética.

En ambas medidas se puede apreciar, según se aumenta la temperatura desde la fase ordenada, un abrupto aumento en la susceptibilidad a 35 – 36 K seguido de una caída, que es más suave en la medida con campo aplicado. Este pico se corresponde con la temperatura de ordenamiento ferrimagnético. Todas las muestras de  $\text{ErCo}_2$  medidas presentan picos similares en  $T_c$ , aunque la forma particular del pico depende de las condiciones de medida y de la muestra. Tanto en las medidas a campo cero como en las medidas con campo se puede apreciar una pequeña anomalía a temperaturas ligeramente inferiores

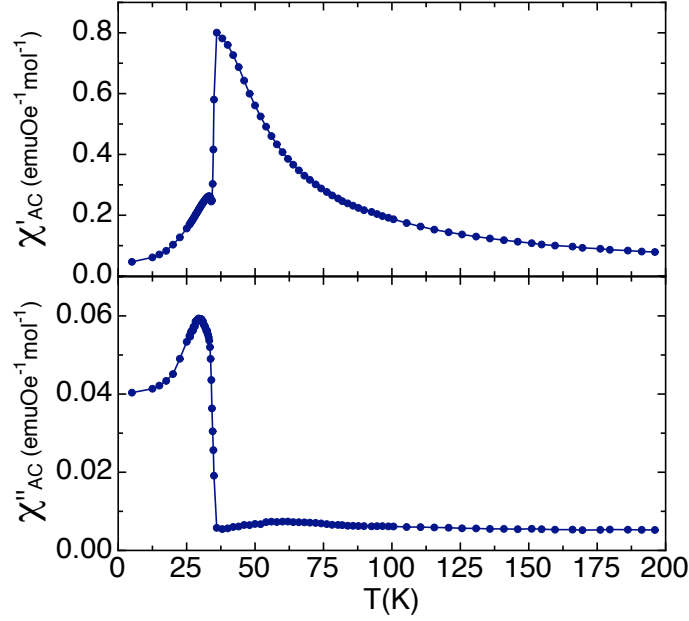


Figura 2.21:  $\chi'_{AC}(T)$  (panel superior) y  $\chi''_{AC}(T)$  (panel inferior) a 1 T de la muestra policristalina  $\text{ErCo}_2$  [I1].

a  $T_c$ , que también ha sido señalada en la literatura para campos aplicados pequeños [44, 47, 53, 100]. Esta anomalía se asocia habitualmente con el efecto Hopkinson [106] y su origen, aunque no está completamente esclarecido, parece estar relacionado con el movimiento de paredes y la anisotropía magnética en la transición de orden [34].

Por otro lado, en la fase paramagnética, en la parte real de la susceptibilidad se observa la esperada dependencia Curie-Weiss<sup>5</sup> con la temperatura desde 300 K hasta  $\sim 65$  K ( $\sim 30$  K por encima de la temperatura de transición magnética). En la figura 2.22 se muestra la parte real de  $\chi_{AC}(T)$  a 0 T y su inversa junto con el ajuste a una ley de Curie-Weiss correspondiente a un momento efectivo  $\mu_{\text{eff}} \sim 8.8 \mu_B$ . Este valor se corresponde con el momento magnético de Er determinado anteriormente por difracción de neutrones (sección 2.5.2). Por tanto, y como se verá en más detalle en el capítulo 6, esta contribución es debida principalmente a la subred de Er.

En las medidas a campo cero se observa también una pequeña anomalía cerca de 100 K en todas las muestras policristalinas de  $\text{ErCo}_2$ , visible tanto en la parte real como en la parte imaginaria de  $\chi_{AC}(T)$  (ver detalle en figura 2.20

<sup>5</sup>Ley de Curie-Weiss:  $\chi'_{AC}(T) = \frac{C}{T - \theta}$ , donde  $C = \frac{N\mu_B^2}{3k_B} \mu_{\text{eff}}^2$  siendo  $N$  el número de átomos,  $\mu_{\text{eff}}$  su momento efectivo y  $\theta$  es la temperatura de Curie.

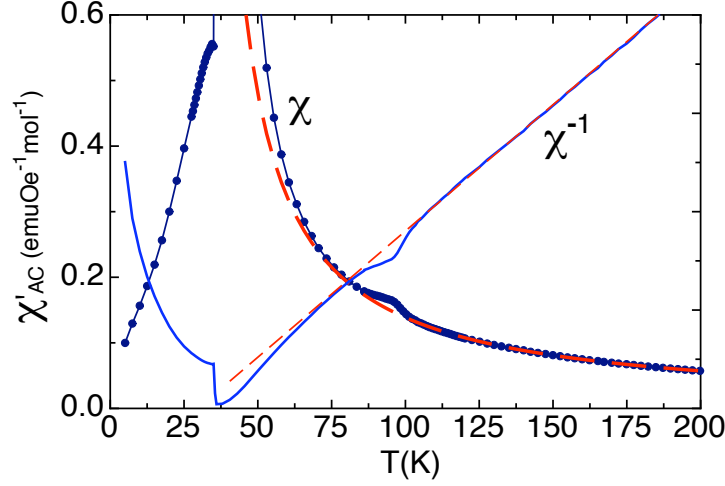


Figura 2.22:  $\chi'_{AC}(T)$  (•) y su inversa (línea continua) a campo cero de la muestra policristalina  $\text{ErCo}_2$ [16]. La línea discontinua es el ajuste a una ley de Curie-Weiss.

y figura 2.22). El origen y la respuesta dinámica de esta anomalía serán discutidos en el capítulo 6 y su estudio representa un tema central de la presente memoria. En el capítulo 6 también se presenta un estudio detallado de la susceptibilidad en función de la temperatura y la frecuencia de excitación. En las medidas de susceptibilidad con campo aplicado en muestras policristalinas no se distingue ninguna anomalía como la descrita anteriormente.

También se han realizado medidas de  $\chi_{AC}(T)$  en el monocristal de  $\text{ErCo}_2$ , tanto a campo cero como bajo campos aplicados de hasta 2500 Oe (ver figura 2.23). El pico debido a la transición magneto-estructural de ordenamiento ferrimagnético está desplazado unos 10 K respecto a las medidas de susceptibilidad de las muestras policristalinas. Sin embargo, en estas medidas se observa claramente la evolución con el campo magnético aplicado de la anomalía presente cerca de 100 K hasta valores del campo aplicado de  $\sim 250$  Oe. Análogamente a lo que ocurre en la medida de magnetización del monocristal, tanto el pico en  $T_c$  como la anomalía cerca de 100 K son considerablemente más anchas que los de las medidas en las muestras policristalinas, posiblemente debido, como se ha dicho anteriormente, a que el cristal se encuentra maclado y tiene gran número de defectos e impurezas.

En resumen, las propiedades magnéticas del monocristal son claramente peores que las de las muestras policristalinas sintetizadas para este trabajo y por tanto no se ha utilizado el monocristal para el estudio de las propiedades del compuesto  $\text{ErCo}_2$ . No obstante, la presencia de una anomalía en la fase paramagnética de características análogas a las que presentan las muestra

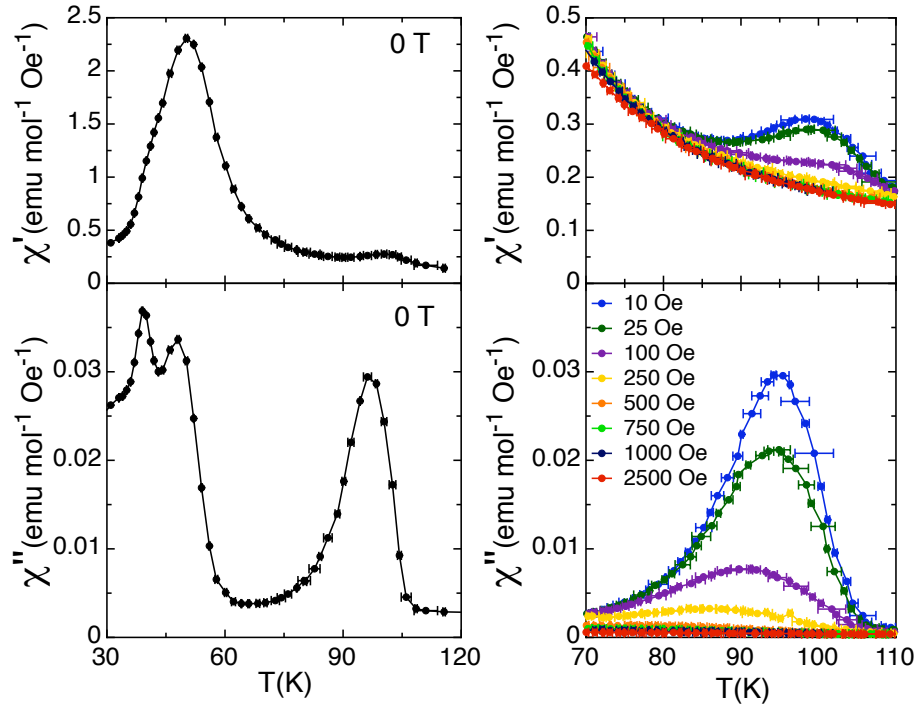


Figura 2.23:  $\chi'_{AC}(T)$  y  $\chi''_{AC}(T)$  en monocristal de  $\text{ErCo}_2$  a  $H = 0$  T (izquierda) y bajo campos aplicados entre 10 y 2500 Oe (derecha).

policristalinas apoya la hipótesis del origen intrínseco de dicho fenómeno en  $\text{ErCo}_2$ .



## Capítulo 3

# Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

### 3.1. Introducción

El efecto magnetocalórico (MCE) se define como el cambio de temperatura en un material magnético cuando se le aplica un campo magnético en condiciones adiabáticas. Este efecto fue descubierto por primera vez en 1881 por Warburg [190]. Su origen fue explicado 45 años más tarde por Debye [39] y Giauque [74]. En 1933 Giauque y Mac Dougall [75] consiguieron por primera vez temperaturas inferiores a 1 K utilizando el efecto magnetocalórico en sales paramagnéticas de  $\text{Gd}_2(\text{SO})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Desde entonces, este método de enfriamiento, conocido como desimanación adiabática, es ampliamente utilizado para conseguir temperaturas inferiores a la temperatura del helio líquido.

Actualmente, el estudio de materiales magnéticos con gran MCE cerca de la temperatura ambiente ha despertado un gran interés en la comunidad científica debido a sus aplicaciones. Basándose en el MCE es posible crear refrigeradores magnéticos (incluyendo aparatos de aire acondicionado, climatizadores, frigoríficos y congeladores) en los cuales la magnetización y desmagnetización de un material magnético hace las veces de la compresión y descompresión de un gas en los aparatos convencionales. La refrigeración magnética presenta múltiples ventajas como ahorro energético, aparatos más silenciosos y duraderos, el uso de materiales menos contaminantes y la ausencia de gases causantes de la reducción de la capa de ozono.

Las nuevas tendencias en refrigeradores magnéticos de alta eficiencia se basan en compuestos con transiciones magnetoestructurales de primer orden [19, 127, 136, 172, 187], dado que la magnetización cambia abruptamente en

un rango estrecho de temperaturas y por tanto se obtiene el gran cambio de entropía necesario en las aplicaciones.

Entre los compuestos de la serie  $R\text{Co}_2$ , las transiciones al estado ordenado están acopladas a un cambio estructural en  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$ , dando lugar a una transición de primer orden en la temperatura crítica. En estos compuestos, los altos valores del momento magnético de Dy, Ho y Er [102, 133, 158] dan lugar a un cambio notable de entropía ( $\Delta S$ ) en dichas transiciones de primer orden, por lo que estos tres compuestos han sido propuestos como materiales de interés aplicado por su efecto magnetocalórico (MCE) en el rango de temperaturas  $30 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$ .

Se pueden encontrar recopilaciones recientes de los trabajos sobre efecto magnetocalórico, incluyendo  $R\text{Co}_2$ , en las referencias [95, 96, 177, 178]. Además, en la literatura existen numerosos trabajos sobre el MCE en las transiciones magnetoestructurales de los compuestos  $R\text{Co}_2$  a partir de medidas de calorimetría adiabática a campo cero, imanación y cálculos teóricos [45, 46, 54, 81, 142, 144, 161, 188, 189].

El efecto magnetocalórico se puede calcular a partir de medidas de calorimetría o magnetización [95]. Generalmente, cuando se caracteriza el MCE a partir de medidas de magnetización, únicamente se utilizan curvas  $M(H)$ , y por tanto, se exploran las transiciones inducidas por campo magnético. Por otro lado, cuando el MCE se estudia mediante medidas calorimétricas, las transiciones se inducen por temperatura. Cuando se compara el MCE obtenido a partir de los dos tipos de experimentos es necesario tener en cuenta que tanto las cantidades físicas que se miden como el parámetro que se varía son distintos. Dado que las transiciones magnéticas de primer orden se pueden inducir tanto por temperatura como por campo magnético es interesante comparar la dependencia del MCE con ambos parámetros. De hecho, es conveniente realizar el estudio en las mismas condiciones, es decir, en el mismo instrumento y midiendo la misma magnitud física para comparar los valores de MCE obtenidos.

En este capítulo se presenta un estudio detallado del efecto magnetocalórico de las transiciones de primer orden de los compuestos  $R\text{Co}_2$  a partir de medidas de magnetización y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) induciendo la transición magnética tanto por campo magnético como por temperatura.

Además, se discute la naturaleza de las transiciones de orden de otros compuestos de la serie  $R\text{Co}_2$ . Como se verá más adelante, la mayor parte de los trabajos experimentales realizados en esa serie concluyen que únicamente  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$  tienen transiciones magnetoestructurales de primer orden, mientras que en el resto de compuestos de la serie las transiciones a la fase ordenada son de segundo orden [47, 84, 91, 152]. Sin embargo, un



estudio reciente [63] ha abierto una controversia acerca de la naturaleza de las transiciones magnéticas en los compuestos  $\text{PrCo}_2$  y  $\text{NdCo}_2$ .

Para resolver esta contradicción, hemos realizado medidas de DSC en función de la temperatura bajo campos magnéticos de hasta 5 T en estos dos compuestos. La calorimetría diferencial de barrido es una técnica particularmente adecuada para determinar el carácter termodinámico de las transiciones de fase ya que con ella se mide flujo de calor. La integración de la señal calibrada permite calcular el calor latente en el caso de transiciones de primer orden, mientras que en transiciones de segundo orden, la señal únicamente refleja el cambio continuo en entropía a lo largo de la transición.

De esta manera, el capítulo consta de dos partes bien diferenciadas: la caracterización del efecto magnetocalórico en aquellos compuestos que presentan transiciones de primer orden y el estudio de la naturaleza de las transiciones magnéticas en la serie  $R\text{Co}_2$ . Para ambos estudios hemos utilizado tanto las medidas de magnetización presentadas en la sección 2.6, como una serie de medidas de DSC que se presentan a continuación. Estas medidas se han realizado en colaboración con el grupo de Magnetisme i Propietats de Transport del Departamento de Física Fonamental de la Universidad de Barcelona utilizando su equipo de calorimetría diferencial de barrido con campo magnético aplicado.



# Efecto magnetocalórico en las transiciones de primer orden de los compuestos $R\text{Co}_2$

## 3.2. Medidas de DSC en $R\text{Co}_2$

Las medidas de calorimetría en las transiciones de los compuestos  $R\text{Co}_2$  ( $R=\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$  y  $\text{Er}$ ) se han realizado en el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) descrito en la sección 1.4 [128]. Las muestras medidas son los lingotes policristalinos cuya caracterización estructural y magnética ha sido presentada en el capítulo 2 (Muestras:  $\text{PrCo}_2$ [I3],  $\text{NdCo}_2$ [I3],  $\text{TbCo}_2$ [I3],  $\text{DyCo}_2$ [A],  $\text{HoCo}_2$ [A],  $\text{ErCo}_2$ [I2]). Se han realizado medidas de DSC barriendo la temperatura a campo magnético constante (denotado como  $\text{DSC}_H(T)$  de ahora en adelante) en el rango de temperaturas  $10\text{ K} < T < 300\text{ K}$  y de campos magnéticos aplicados  $0\text{ T} \leq H \leq 5\text{ T}$  en los seis compuestos. Además se han realizado medidas barriendo en campo magnético a temperatura constante ( $\text{DSC}_T(H)$ ) en las muestras  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$ .

Los experimentos de  $\text{DSC}_H(T)$  se realizaron con una velocidad de barrido de  $3\text{ K/min}$  para las medidas realizadas calentando y  $1\text{ K/min}$  para las realizadas enfriando. Los experimentos de  $\text{DSC}_T(H)$  se realizaron tanto incrementando como disminuyendo el campo magnético aplicado a  $1\text{ T/min}$  y a  $0.1\text{ T/min}$ . No se esperan diferencias notables entre las medidas tomadas a distinta velocidad de barrido, aunque sí una mayor definición de los picos calorimétricos para las medidas más lentas. De esta manera, las transiciones se inducen por campo magnético y por temperatura a distintas velocidades y partiendo de la fase paramagnética a la fase ordenada y viceversa.

La figura 3.1 muestra las curvas calorimétricas a campo cero realizadas incrementando la temperatura para las transiciones de orden magnético de los seis compuestos. Las figuras 3.2 y 3.3 muestran respectivamente las curvas  $\text{DSC}_H(T)$  y  $\text{DSC}_T(H)$  para los compuestos  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$  para

todos los campos magnéticos aplicados y temperaturas medidas. Además se han realizado medidas de  $DSC_H(T)$  en la reorientación de espín de primer orden que el compuesto  $NdCo_2$  tiene en  $T_{SRT} \sim 42$  K. Las medidas tomadas enfriando y calentando, para campo magnético nulo y hasta 1 T se muestran en la figura 3.4

Como se ha visto anteriormente, entre los compuestos  $RCo_2$ , las transiciones de orden de  $DyCo_2$ ,  $HoCo_2$  y  $ErCo_2$  son de primer orden, y presentan un efecto magnetocalórico importante, que se cuantifica en la sección 3.4. La transición de  $TbCo_2$  es de segundo orden y por tanto la curva calorimétrica mostrada en la figura 3.1 refleja únicamente la evolución de la capacidad calorífica a lo largo de la transición. El carácter de las transiciones magnéticas en los compuestos  $PrCo_2$  y  $NdCo_2$  se discute en profundidad en la sección 3.9, donde se presentan medidas de  $DSC_H(T)$  en estos dos compuestos para distintos campos aplicados.

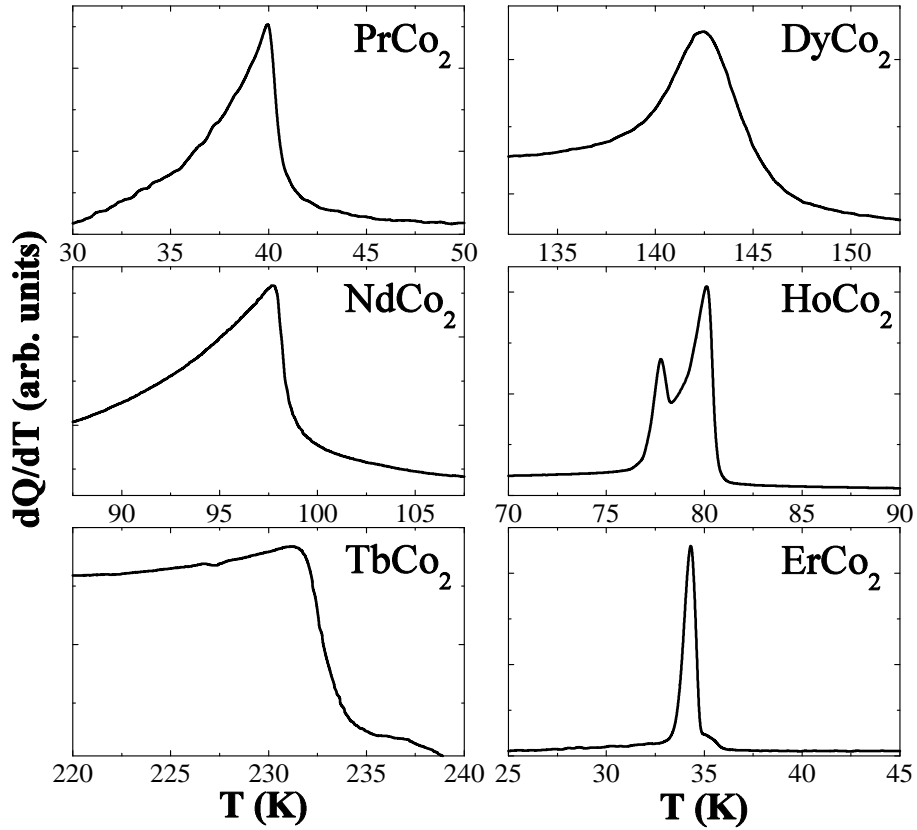


Figura 3.1: Medidas de DSC en función de la temperatura a campo cero para los compuestos  $RCo_2$  ( $R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho$  y  $Er$ ).

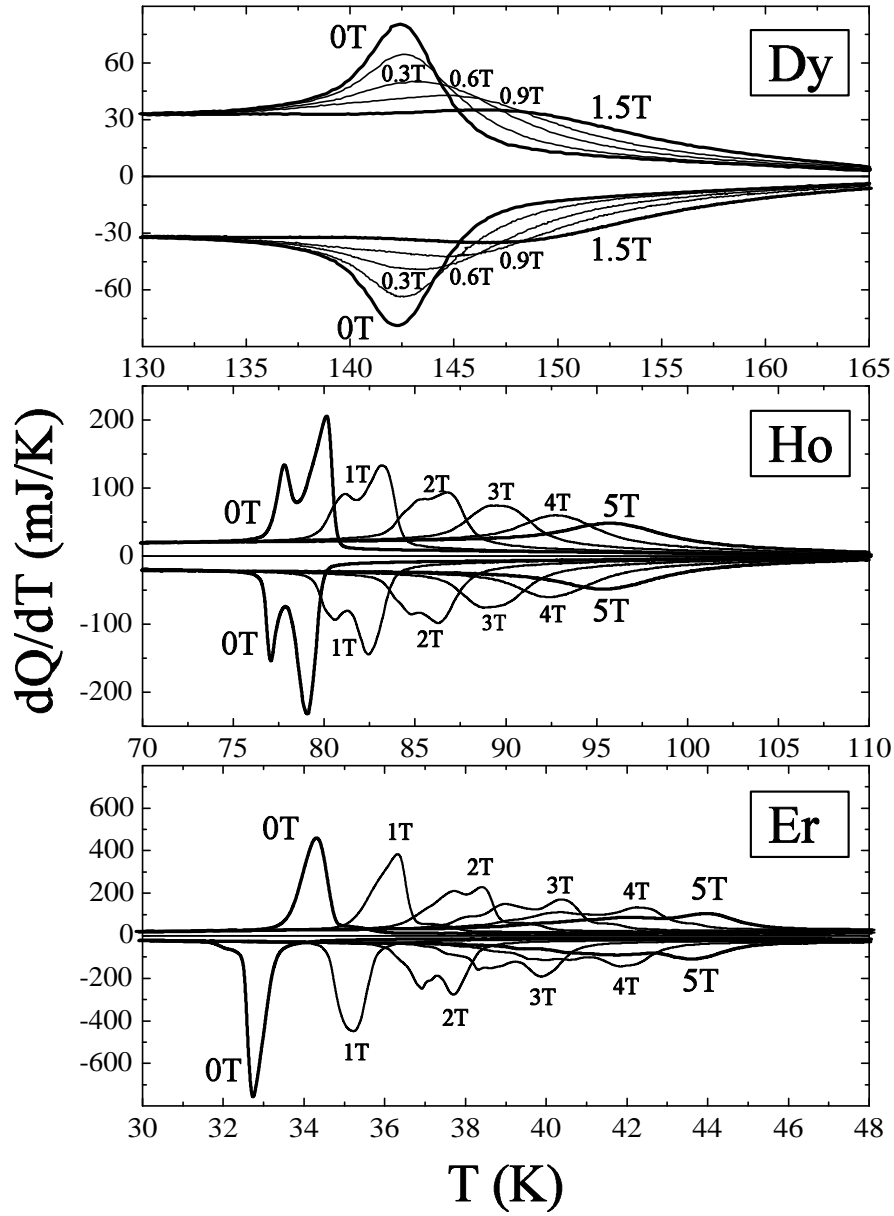


Figura 3.2: Medidas de  $\text{DSC}_H(T)$  para los compuestos  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$  a campos magnéticos  $0 \text{ T} < H < 5 \text{ T}$ . Las señales positivas (negativas) se corresponden con las medidas tomadas calentando (enfriando).

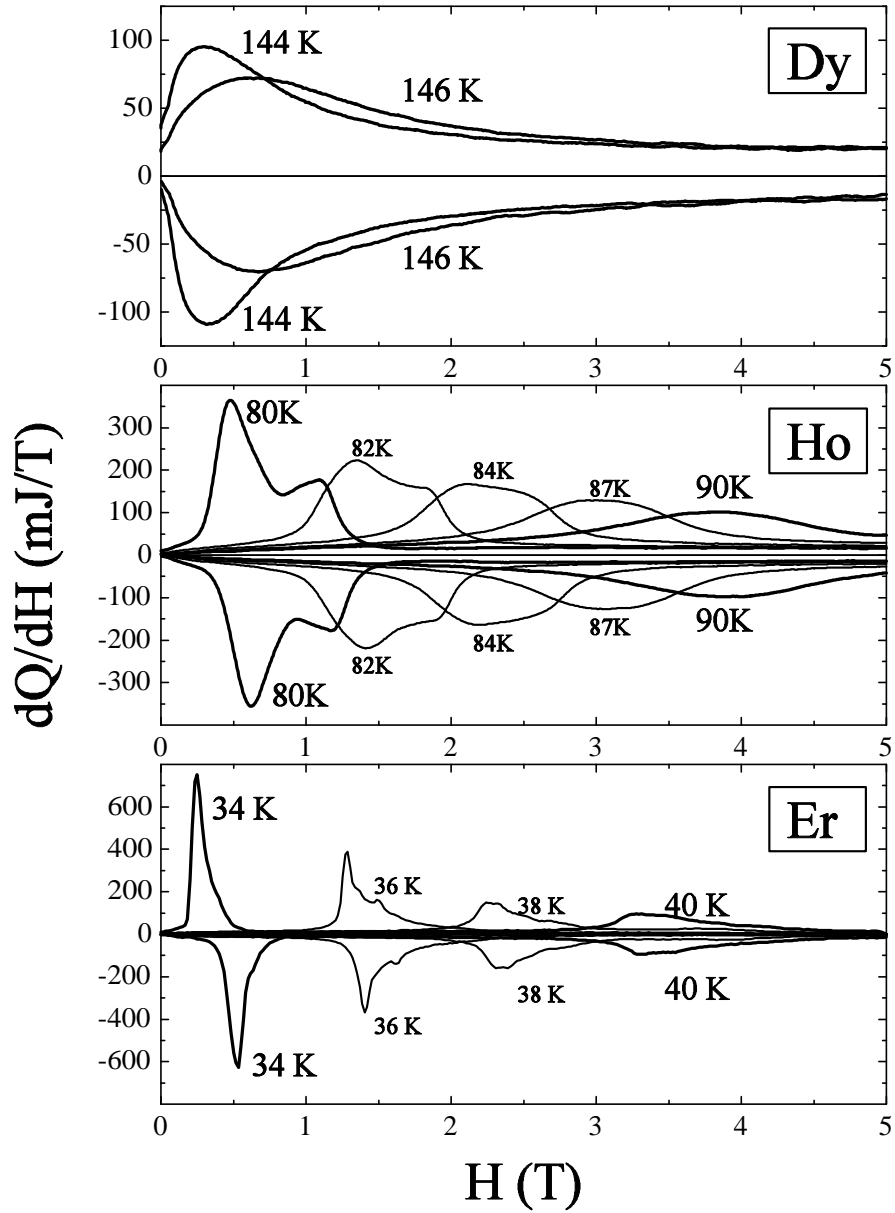


Figura 3.3: Medidas de  $DSC_T(H)$  para los compuestos DyCo<sub>2</sub>, HoCo<sub>2</sub> y ErCo<sub>2</sub> a temperaturas cercanas a sus transiciones magnetoestructurales. Las señales positivas (negativas) se corresponden con las medidas tomadas disminuyendo (aumentando) el campo magnético aplicado.

Para los compuestos  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$ , las curvas  $\text{DSC}_T(H)$  y  $\text{DSC}_H(T)$  exhiben la típica dependencia para una transición de primer orden de la temperatura crítica ( $T_c$ ) y el campo crítico ( $H_c$ ) con el campo magnético aplicado y la temperatura, respectivamente. Además las curvas calorimétricas muestran, como es de esperar, picos estrechos e histéresis con el campo y la temperatura.

Por el contrario en el compuesto  $\text{DyCo}_2$ , aunque la dependencia con el campo magnético y la temperatura de  $T_c$  y  $H_c$  son las esperadas para una transición de primer orden, las curvas calorimétricas no manifiestan a simple vista una forma característica para una transición de primer orden. Las curvas de  $\text{DSC}_{H=0T}(T)$  para  $\text{DyCo}_2$  muestran únicamente un pico ancho, que se ensancha tan pronto como se aplica un pequeño campo magnético ( $\sim 0.3$  T). Un comportamiento similar se puede observar en las curvas  $\text{DSC}_T(H)$ . Además, tampoco se observa histéresis con el campo magnético o la temperatura. Este carácter débil de primer orden en  $\text{DyCo}_2$  también se observa en las medidas de magnetización presentadas en el capítulo 2 (ver figura 2.18), y puede estar originado en el pequeño tamaño de la discontinuidad de la derivada de la energía libre en la transición de  $\text{DyCo}_2$ , como sugieren resultados experimentales anteriores [46, 47, 99]. El carácter de primer orden de la transición magnética en  $\text{DyCo}_2$  está bien establecida por la citada dependencia con el campo magnético aplicado de la temperatura crítica, además de por medidas de resistividad [89] y cálculos teóricos [8, 110, 111, 113].

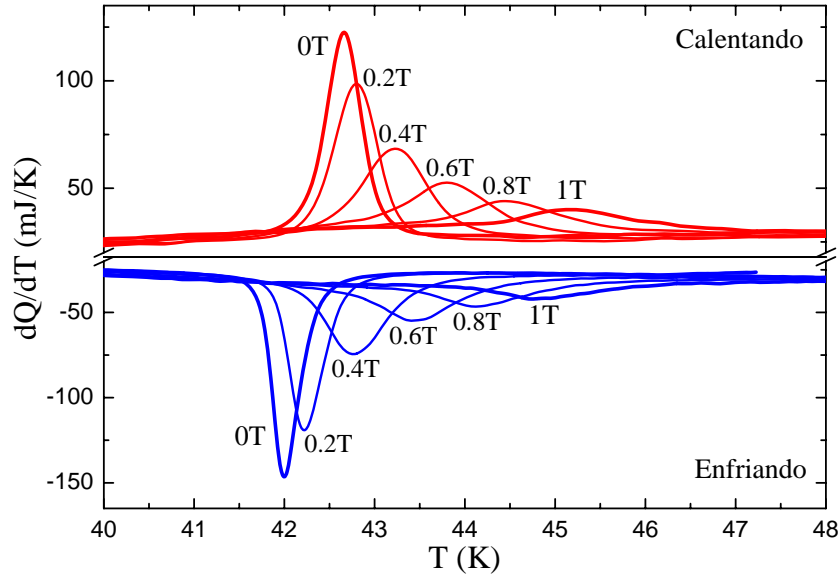


Figura 3.4: Medidas de  $\text{DSC}_H(T)$  para el compuesto  $\text{NdCo}_2$  en la transición de reorientación de espín ( $H = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  y  $1$  T).

Las curvas calorimétricas medidas en la reorientación de espín de  $\text{NdCo}_2$  exhiben también las características típicas de una transición de primer orden: picos estrechos, histéresis y dependencia con el campo magnético aplicado de la temperatura crítica.

No se pueden resaltar diferencias importantes entre las curvas calorimétricas  $\text{DSC}_H(T)$  medidas calentando y enfriando en ninguno de los compuestos, a excepción de los efectos de la histéresis con el campo y la temperatura. De manera análoga, tampoco se observan diferencias entre las curvas calorimétricas  $\text{DSC}_T(H)$  medidas incrementando y disminuyendo el campo. No obstante, sí se observa una estructura de picos más definida para las medidas realizadas a una velocidad de 0.1 T/min que para las realizadas a una velocidad de 1 T/min, debido a la mejor resolución que se consigue barriendo más lento.

### 3.3. Estructura de las curvas calorimétricas

Como se puede ver en las figuras 3.2 y 3.3 tanto las curvas calorimétricas a campo constante como a temperatura constante de los compuestos  $\text{ErCo}_2$  y  $\text{HoCo}_2$  presentan una estructura de varios picos. La figura 3.5 muestra nuevamente algunas de las curvas calorimétricas tomadas aumentando la temperatura para estos dos compuestos con más detalle.

En la curva calorimétrica de  $\text{ErCo}_2$  a campo cero, se observa un único pico principal. Sin embargo, al aplicar campo magnético, este pico se ramifica en tres picos, que se distancian gradualmente conforme incrementa el campo aplicado. Además, una pequeña anomalía aparece en todas las medidas, siempre situada a una temperatura  $\sim 1$  K superior a la del pico más alto. El origen de esta anomalía será discutido más adelante. Para un campo magnético aplicado de 3 T, los tres picos y la anomalía pueden identificarse fácilmente, como muestran las flechas en la figura 3.5. Con el fin de determinar con precisión las posiciones de los tres picos y de la anomalía, cada curva calorimétrica ha sido ajustada a la suma de cuatro funciones pseudo-Voigt. La evolución con el campo magnético aplicado de sus posiciones se muestra en la esquina superior derecha de la figura 3.5.

Mediante medidas de magnetización y magnetoresistencia en un monocristal de  $\text{ErCo}_2$ , Aleksandryan y colaboradores [1] demostraron que, para un campo magnético dado, la temperatura crítica depende de la orientación relativa entre dicho campo magnético aplicado y las direcciones cristalográficas [100], [110] y [111] del compuesto. Por tanto, cada microcristal en una muestra policristalina de  $\text{ErCo}_2$  tiene una temperatura de orden diferente debido a su orientación relativa respecto al campo magnético aplicado. Cada microcristal



contribuye a la señal calorimétrica con un pico centrado en su propia  $T_c$ , de forma que, si la distribución de direcciones es aleatoria, las curvas de DSC deberían presentar un único pico ancho debido a la suma de las contribuciones de todos los microcristales.

Este no es el caso de nuestras curvas calorimétricas en  $\text{ErCo}_2$ , como se ve en la figura 3.5, lo que indica que en el proceso de síntesis de la muestra los cristales no han crecido en direcciones distribuidas homogéneamente sino que lo han hecho preferentemente en las tres direcciones cristalográficas y sus equivalentes cúbicas, i.e. los cristales presentan orientación preferencial. Es de destacar que esta estructura de picos se puede observar también en la derivada de la curva

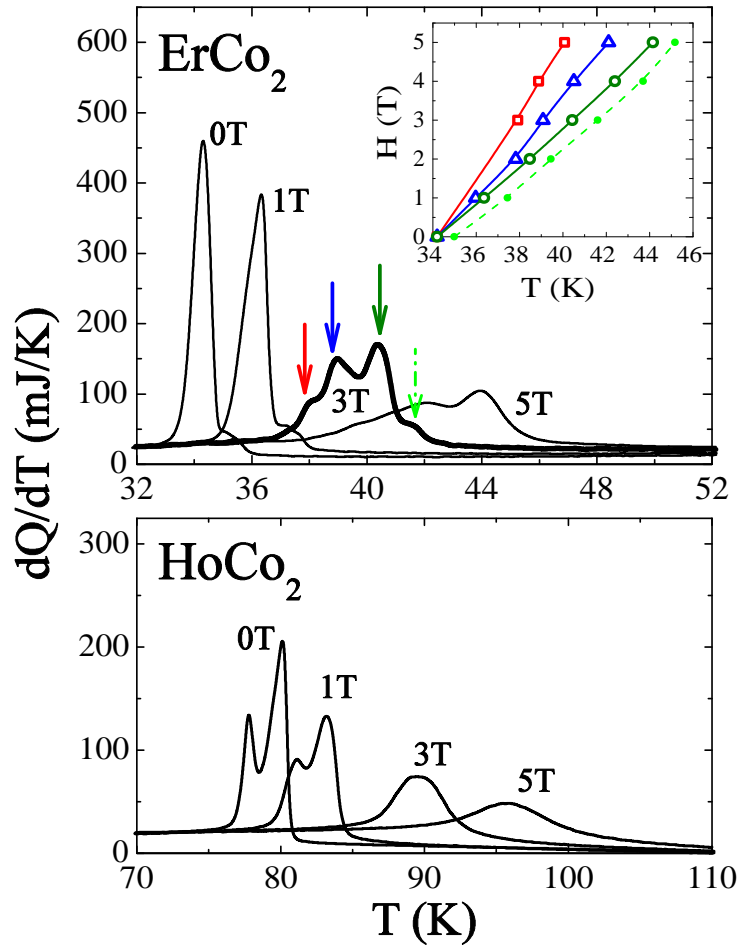


Figura 3.5:  $\text{DSC}_H(T)$  a  $H = 0, 1, 3$  y  $5\text{ T}$  medido incrementando la temperatura para  $\text{ErCo}_2$  (arriba) y  $\text{HoCo}_2$  (abajo). En la esquina superior derecha se puede ver asimismo la dependencia con la temperatura y el campo magnético de los picos observados en las curvas calorimétricas en la muestra policristalina de  $\text{ErCo}_2$ .

de magnetización con respecto a la temperatura mostrada en la figura 3.6. Cabe resaltar el excelente acuerdo entre las temperaturas críticas deducidas a partir de nuestras medidas de calorimetría en una muestra policristalina y las presentadas en la referencia [1] para una muestra monocristalina.

El origen de los picos en las medidas calorimétricas de  $\text{HoCo}_2$  es diferente. La temperatura crítica en este compuesto no depende de la orientación relativa entre el campo magnético aplicado y las direcciones cristalográficas, es decir, la curva de coexistencia de las fases paramagnética y ferrimagnética es isótropa respecto a las direcciones cristalográficas [5]. Por tanto, es de esperar que únicamente exista un pico en las curvas de DSC. Sin embargo, las curvas de  $\text{HoCo}_2$  muestran dos picos bien diferenciados (figura 3.5), que además se ensanchan al incrementar el campo magnético aplicado o la temperatura. La diferencia en temperatura (campo) entre los picos se mantiene constante al incrementar el campo (temperatura), de forma que los picos se solapan, dando lugar a una única anomalía según se incrementa su anchura. En la medida de 5 T (90 K) sólo se distingue un único pico ancho.

El origen de estos dos picos en  $\text{HoCo}_2$  y de la pequeña anomalía en  $\text{ErCo}_2$  puede ser debida a inhomogeneidades en la muestra. Como se ha visto en el capítulo 2, las medidas de difracción de rayos X y de neutrones y la dispersión de energía de rayos X (EDS) indican que las muestras sólo tienen una fase. No obstante, estas medidas son compatibles con pequeñas desviaciones respecto a la estequiometría 1:2 en las muestras. De hecho, Gratz y colaboradores [92]

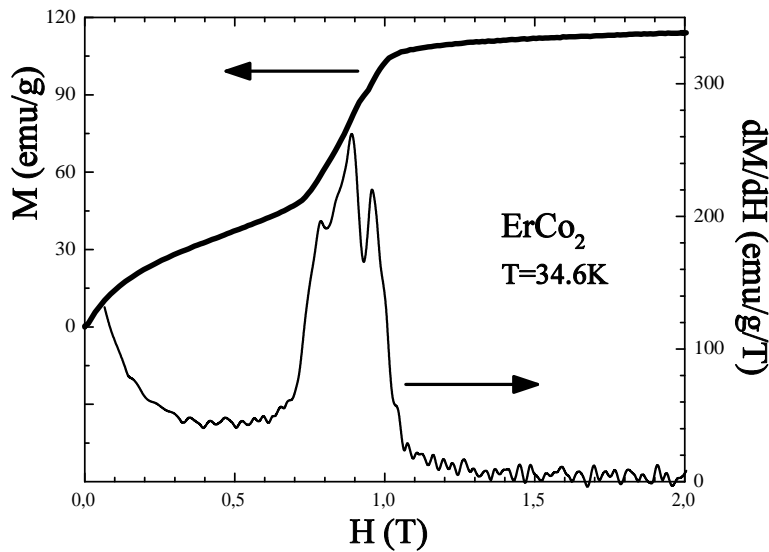


Figura 3.6:  $M(H)$  y su derivada en  $\text{ErCo}_2$  a 34.6 K.

han señalado una fuerte dependencia de la temperatura crítica con la estequiometría en el compuesto metamagnético  $\text{ErCo}_3$ : mientras que el compuesto estequiométrico se ordena a 100 K, el compuesto  $\text{ErCo}_{2,88}$  se ordena a 65 K.

La temperatura crítica publicada en la literatura para  $\text{ErCo}_2$  varía en la mayor parte de los trabajos entre 32 K y 34 K [7, 14, 46, 49, 50, 84, 99, 109, 119, 129, 141, 144, 169, 170, 188, 189], aunque también se encuentran valores tan bajos como 30 K [115] o tan altos como 36 K [60, 80, 133]. En el caso del compuesto  $\text{HoCo}_2$  las temperaturas críticas publicadas varían normalmente entre 75 K y 78 K [46, 49, 52, 84, 119, 129, 183, 189], encontrándose valores desde 74 K [7, 14] hasta 80 – 95 K [60, 115, 133, 144]. Esto demuestra que las temperaturas críticas en esta serie de compuestos son extremadamente sensibles al tipo de experimento y las condiciones de medida y/o a la muestra (i.e. al proceso de síntesis, la microestructura o pequeñas desviaciones en la estequiometría). En concreto, proponemos que los picos adicionales en las curvas calorimétricas evidencian que las muestras  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$  presentan una fase principal, que se ordena en su temperatura crítica, junto con una fase ligeramente no estequiométrica que se ordena a una temperatura crítica más elevada.

### 3.4. Cálculo de la entropía, entalpía y calor latente en las transiciones de primer orden

En la sección 3.2 se han presentado las medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) realizadas en la serie de compuestos  $R\text{Co}_2$ . En esta sección se

	$\text{ErCo}_2$		$\text{HoCo}_2$		$\text{DyCo}_2$		$\text{NdCo}_2^{SRT}$	
	0T	5T	0T	5T	0T	1.5T	0T	1T
$L_{\text{cal}}$	1.53	1.26	1.58	0.85	1.21	0.59	0.13	0.07
$L_{\text{enfr}}$	-1.68	-1.32	-1.61	-0.89	-1.22	-0.61	-0.15	-0.09
$\Delta S_{\text{cal}}$	43.3	29.1	20.0	8.9	8.5	4.0	3.1	1.6
$\Delta S_{\text{enfr}}$	-49.0	-32.4	-20.5	-9.2	-8.6	-4.2	-3.5	-1.9

Tabla 3.1: Calor latente ( $10^3 \text{Jkg}^{-1}$ ) y cambio de entropía ( $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) en la transición ferrimagnética de primer orden de  $\text{ErCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$ ,  $\text{DyCo}_2$  y la reorientación de espín de primer orden de  $\text{NdCo}_2$ .

estudia, a partir de dichas medidas, el efecto magnetocalórico (MCE) en aquellas transiciones que son de primer orden. En concreto, se analizan las medidas de DSC en función de la temperatura en las transiciones ferrimagnéticas de primer orden de  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$  (figura 3.2) y en la reorientación de espín del compuesto  $\text{NdCo}_2$  (figura 3.4), y las medidas de DSC en función del campo magnético aplicado en las transiciones ferrimagnéticas de  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$  (figura 3.3). A partir de la integración de las señales de DSC se obtiene el calor latente ( $L$ ) y el cambio de entropía ( $\Delta S$ ) [23, 128]. En la tabla 3.1 se han incluido los valores de  $L$  y  $\Delta S$  obtenidos a campo cero y para el campo magnético máximo aplicado en las cuatro transiciones de primer orden estudiadas. Como ya se ha visto en la sección 3.2, no existen diferencias notables entre las medidas realizadas calentando y enfriando. No obstante, los resultados de la integración de las medidas realizadas calentando ( $L_{\text{cal}}$ ,  $\Delta S_{\text{cal}}$ ) y enfriando ( $L_{\text{enfr}}$ ,  $\Delta S_{\text{enfr}}$ ) se pueden comparar en la tabla 3.1. Dadas las pequeñas diferencias existente entre las medidas tomadas calentando y enfriando, o subiendo y bajando el campo, en lo que sigue únicamente se presentarán resultados para las medidas realizadas calentando e incrementando el campo magnético aplicado.

En el equilibrio, el cambio de entalpía en una transición de primer orden ( $\Delta E$ ) de un sistema magnético viene dada por:

$$\Delta E = \int T dS - \int M dH = L - \int M dH. \quad (3.1)$$

donde la integral se evalúa en la región de la transición. En las transiciones inducidas por temperatura (i.e. a campo magnético constante), el segundo término de la ecuación (3.1) es nulo y  $\Delta E_H = L$ . Sin embargo, en las transiciones inducidas por campo magnético (i.e. a temperatura constante) el calor latente  $L$  viene dado por  $T_c \Delta S_T$  y para obtener el cambio de entalpía  $\Delta E_T$  es necesario evaluar el segundo término de la ecuación (3.1) a partir de medidas de imanación. Las medidas de imanación utilizadas para evaluar  $\int M dH$  son las presentadas en la figura 2.18 del capítulo 2. Las tablas 3.2 y 3.3 muestran los valores obtenidos de  $\Delta S$ ,  $\Delta E$  y  $L$  para las transiciones de orden de los compuestos  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$  para todas las temperaturas y campos a los que se han realizado medidas de DSC. Como se ve en la figura 3.3, en el caso del compuesto  $\text{DyCo}_2$  no es posible integrar las señales calorimétricas a temperatura constante, por lo que en la tabla 3.4 solamente se incluyen los valores de  $\Delta S$ ,  $\Delta E$  y  $L$  para la transición inducida por temperatura. Los valores están de acuerdo con los que se pueden encontrar en la literatura para los compuestos  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$  a partir de métodos experimentales indirectos y modelos teóricos [45, 46, 62, 80, 95, 142, 144, 188, 189].

Cabe resaltar que en la serie  $R\text{Co}_2$ ,  $T\Delta S$  es aproximadamente constante para valores fijos de  $H/T$  y por tanto el valor de  $\Delta S$  disminuye según aumenta

$T_c$  dentro de la serie. La relación unívoca entre  $T_c$  y  $H_c$  permite asignar una temperatura para los valores de  $\Delta S$  obtenidos a partir de medidas a campo constante. En la figura 3.7 se muestra el valor máximo obtenido de  $\Delta S$  frente a  $T_c$  para las transiciones al estado ferrimagnético tanto inducidas por campo como por temperatura de los compuestos  $R\text{Co}_2$ . La línea discontinua es la rama parabólica  $T\Delta S = 1350 \text{ J/kg}$ , que ajusta los datos para los tres compuestos. Los datos publicados en la literatura para estos compuestos son consistentes con la tendencia mostrada en la figura 3.7, aunque el acuerdo con el ajuste a una curva  $T\Delta S$  constante no es tan bueno [45, 46, 186].

La fuerte variación de  $\Delta S$  con la temperatura ha sido atribuida en la literatura al carácter de primer orden de la transición magneto-estructural en  $R\text{Co}_2$ ,  $R = \text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$  y  $\text{Er}$  [45, 46, 144, 186]. Sin embargo, es interesante resaltar que el valor de  $\Delta S$  para  $\text{TbCo}_2$  (cuya transición al estado ordenado

Temperatura constante			
$T$ (K)	$\Delta S_T$ ( $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$L = T \cdot \Delta S_T$ ( $10^3 \text{Jkg}^{-1}$ )	$\Delta E_T$ ( $10^3 \text{Jkg}^{-1}$ )
80	15.0	1.2	1.3
82	12.9	1.1	1.2
84	10.6	0.9	1.0
86	7.9	0.7	0.8

Campo magnético constante		
$H$ (T)	$\Delta S_H$ ( $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$L = \Delta E_H$ ( $10^3 \text{Jkg}^{-1}$ )
0	20.0	1.6
1	17.6	1.4
2	14.9	1.3
3	12.3	1.1
4	10.5	1.0
5	8.9	0.8

Tabla 3.2: Cambio de entropía, calor latente y cambio de entalpía en la transición de primer orden de  $\text{HoCo}_2$  obtenido a partir de las medidas de DSC calentando a campo constante ( $\Delta S_H$  y  $L=\Delta E_H$ ) e incrementando el campo magnético a temperatura constante ( $\Delta S_T$ ,  $L$  y  $\Delta E_T$ ).

Temperatura constante			
$T$ (K)	$\Delta S_T$ (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$L = T \cdot \Delta S_T$ (10 <sup>3</sup> Jkg <sup>-1</sup> )	$\Delta E_T$ (10 <sup>3</sup> Jkg <sup>-1</sup> )
34	36.2	1.2	1.3
36	34.3	1.2	1.2
38	31.6	1.2	1.5

Campo magnético constante		
$H$ (T)	$\Delta S_H$ (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$L = \Delta E_H$ (10 <sup>3</sup> Jkg <sup>-1</sup> )
0	43.3	1.5
1	41.2	1.5
2	39.3	1.5
3	37.3	1.4
4	33.0	1.4
5	29.1	1.3

Tabla 3.3: Cambio de entropía, calor latente y cambio de entalpía en la transición de primer orden de ErCo<sub>2</sub> obtenido a partir de las medidas de DSC calentando a campo constante ( $\Delta S_H$  y  $L=\Delta E_H$ ) e incrementando el campo magnético a temperatura constante ( $\Delta S_T$ ,  $L$  y  $\Delta E_T$ ).

Campo magnético constante		
$H$ (T)	$\Delta S_H$ (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$L = \Delta E_H$ (10 <sup>3</sup> Jkg <sup>-1</sup> )
0	8.5	1.2
0.3	8.1	1.1
0.6	6.5	0.9
0.9	6.3	0.9
1.2	5.0	0.7
1.5	4.0	0.6

Tabla 3.4: Cambio de entropía, calor latente y cambio de entalpía en la transición de primer orden de DyCo<sub>2</sub> obtenido a partir de las medidas de DSC calentando a campo constante ( $\Delta S_H$  y  $L=\Delta E_H$ )

es de segundo orden y viene acompañada de una gran distorsión romboédrica [77, 86]) se ajusta a la misma curva  $T\Delta S$  constante (figura 3.7).

El calor latente refleja la diferencia de energía libre entre las fases de alta y baja temperatura. En las transiciones inducidas por campo la rama parabólica  $T\Delta S$  es igual a  $L$ . En las transiciones inducidas por temperatura dicha rama parabólica da una buena estimación de  $L$ .

Si bien la contribución magnética a la entropía ( $\Delta S_M$ ) disponible en los tres compuestos es muy similar ( $\Delta S_M = R \ln(2J+1)$ , siendo  $J = 15/2$  para Dy y Er y  $J = 16/2$  para Ho) sus temperaturas críticas varían entre  $\sim 30$  y  $150$  K, de forma que la energía de intercambio en los tres compuestos es muy diferente y  $T\Delta S_M$  no es una constante. El buen ajuste de los datos a la curva  $T\Delta S = 1350$  J/kg indica que la energía libre es esencialmente independiente de

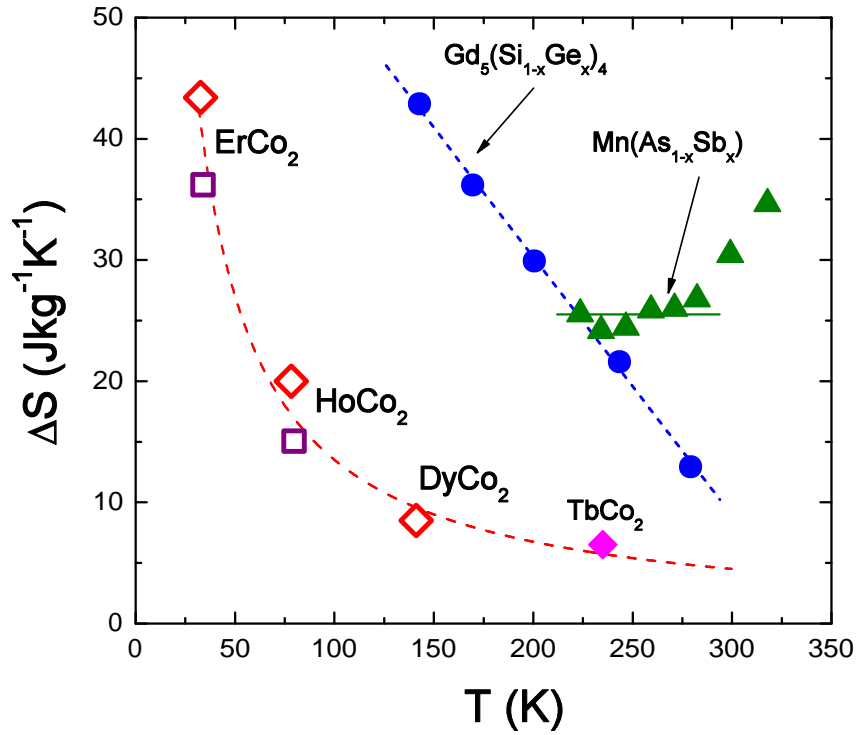


Figura 3.7: Valores de  $\Delta S$  en la transición magnetoestructural de algunos compuestos magnetocalóricos en función de la temperatura crítica. Diamantes y cuadrados vacíos representan los valores de  $\Delta S$  para  $\text{ErCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{DyCo}_2$  a partir de medidas isotermas e isocampo respectivamente. Los círculos sólidos son los valores de  $\Delta S$  para la serie de compuestos  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  [20, 21, 81], triángulos sólidos para la serie de compuestos  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  [154, 186] y el diamante sólido para el compuesto  $\text{TbCo}_2$  [45, 46].

la temperatura en  $R\text{Co}_2$  y por tanto está dominada por efectos estructurales (tanto en las transiciones de primer orden como en las de segundo).

Por el contrario, en una transición de primer orden gobernada por la contribución magnética, es de esperar que la entropía, dominada por el término  $R \ln(2J+1)$ , sea constante (en lugar de serlo  $L$ ). De hecho, como se puede ver en la figura 3.7, esto es lo que se observa en un cierto rango de composiciones ( $0.1 < x < 0.3$ ) y temperaturas ( $222 < T < 300$  K) en las transiciones de primer orden de la serie de compuestos  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$  [154, 186]. Un caso intermedio es el de los compuestos  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$  [20, 21, 81], también mostrados en la figura 3.7. La relación entre  $\Delta S$  y  $T_c$  en esta familia refleja el balance que hay entre los efectos estructurales y magnéticos en su transición de primer orden.

### 3.5. Comparación de $\Delta S$ isocampo e isoterma

Con el fin de estudiar las diferencias observadas en los valores de  $\Delta S$  obtenidos a partir de las medidas de DSC para las transiciones inducidas por campo magnético y por temperatura en los compuestos  $\text{HoCo}_2$ ,  $\text{ErCo}_2$  y  $\text{DyCo}_2$ , hemos determinado  $\Delta S$  en la transición a partir de las curvas de magnetización isothermas e isocampo aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\Delta S = -\Delta M \frac{dH_c}{dT_c}. \quad (3.2)$$

y a partir de las curvas de magnetización isothermas aplicando las relaciones de Maxwell en el rango de la transición [19, 22]

$$\Delta S = \int_{H_a}^{H_b} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH. \quad (3.3)$$

donde la transición ocurre entre  $H_a$  y  $H_b$

La superficie  $M(T, H)$  para  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$  se muestra en la sección 2.6 (figura 2.18). Las transiciones de orden de los compuestos  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$  son muy abruptas, como es de esperar para una transición de primer orden, al contrario que la transición de  $\text{DyCo}_2$ . La transición de ordenamiento magnético en  $\text{DyCo}_2$  sí es evidente en las curvas  $M(T)$  de este compuesto, sin embargo, no es posible distinguir la región de la transición en las curvas  $M(H)$  debido a la ausencia de un punto de inflexión.

Para aplicar la ecuación de Clausius-Clapeyron se evalúa el salto en la magnetización ( $\Delta M$ ). Dado que las transiciones *reales* ocurren en un rango de temperaturas y campos magnéticos es necesario separar otras contribuciones al salto en la magnetización provenientes de fenómenos que ocurren en la misma región de temperaturas y campos. En particular el incremento del campo



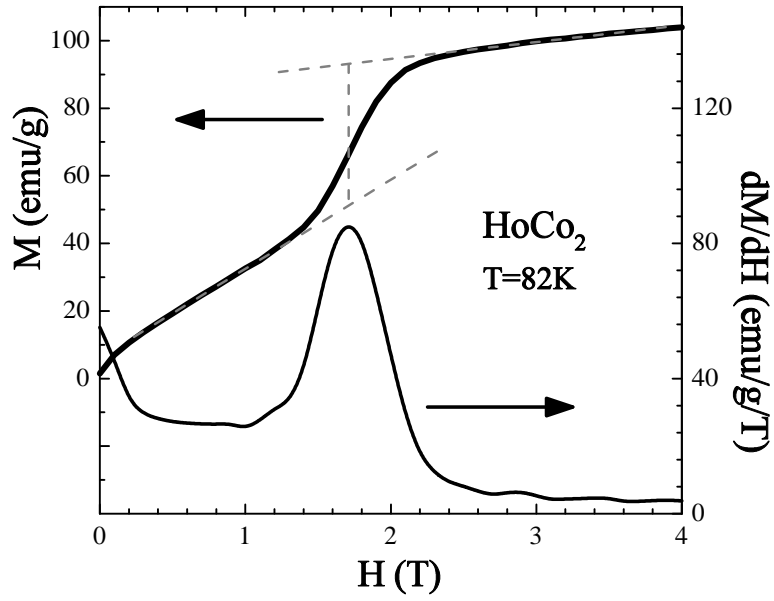


Figura 3.8:  $M(H)$  y su derivada en  $\text{HoCo}_2$  a 82 K.

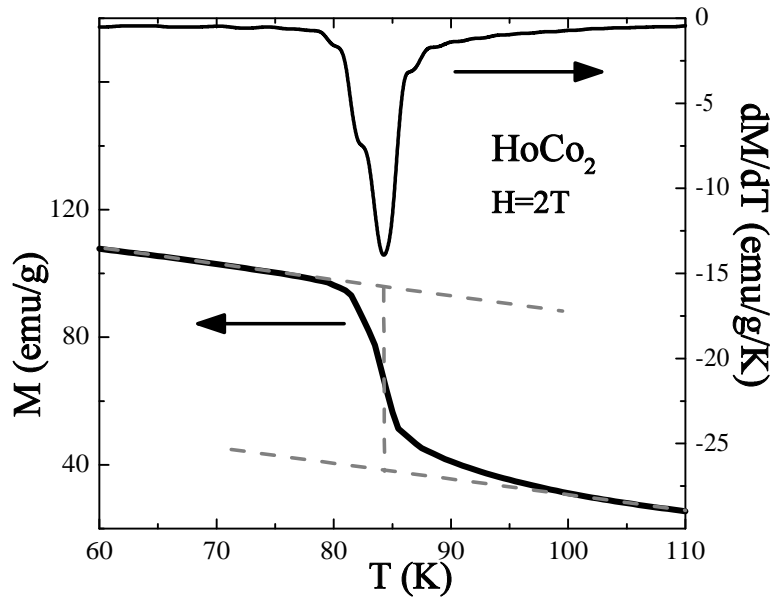


Figura 3.9:  $M(T)$  y su derivada en  $\text{HoCo}_2$  a 2 T.

magnético aplicado imana la muestra. Es importante substraer la contribución a  $\Delta M$  debida a este proceso de imanación.

Por esta razón, las curvas  $M(H)$  se extrapolan linealmente en las proximidades de la transición de fase, tanto en la zona paramagnética como en la zona ordenada, tal y como se muestra en la figura 3.8. Los dos puntos en los que la curva  $M(H)$  se separa de las dos líneas rectas definen los límites de la transición.  $\Delta M$  se evalúa como la diferencia entre las dos líneas en el campo crítico, que se define como el punto de inflexión de la curva  $M(H)$  dentro de la transición. En las curvas  $M(T)$ , se puede aplicar el mismo procedimiento para calcular  $\Delta M$  y los límites de la transición. En este caso, las dos líneas que extrapolan la curva  $M(T)$  son paralelas, ya que el campo magnético aplicado es constante (ver figura 3.9).

La figura 3.10 muestra los valores de  $\Delta S$  obtenidos a partir de los datos calorimétricos y de magnetización para el compuesto  $\text{HoCo}_2$  en función de la temperatura, para las transiciones inducidas tanto por campo como por temperatura. La figura 3.10 resalta el buen acuerdo entre los valores de  $\Delta S$  obtenidos a partir de las medidas  $\text{DSC}_H(T)$  y  $M(T)$  usando la ecuación de Clausius-Clapeyron (en la figura C-C $_{M(T)}$ ). También es notable el buen acuerdo entre los valores de  $\Delta S$  obtenidos a partir de las medidas de  $\text{DSC}_T(H)$  y  $M(H)$  usando la ecuación de Clausius-Clapeyron (C-C $_{M(H)}$ ) y la relación de Maxwell (ecuación (3.3)). Este acuerdo entre los resultados de calorimetría y magnetización, para las transiciones inducidas por el mismo parámetro, aunque esperado, es muy satisfactorio. Por el contrario, los valores de  $\Delta S$  obtenidos a partir de los experimentos realizados a campo constante son un 20 % mayores que los obtenidos a partir de las medidas isotermas para las temperaturas y campos más bajos y hasta un 50 % mayores para las temperaturas y campos más altos.

Los valores de  $\Delta S$  para el compuesto  $\text{ErCo}_2$  se han obtenido de manera análoga, y se muestran en la figura 3.11. De la misma forma que para el compuesto  $\text{HoCo}_2$ , el acuerdo entre las medidas isotermas por un lado e isocampo por otro es notable. Además, los valores de  $\Delta S$  obtenidos a partir de las medidas realizadas a campo constante son un 25 % mayores que los determinados a partir de las medidas isotermas.

Este tratamiento de datos no se puede aplicar al compuesto  $\text{DyCo}_2$  debido a la extrema anchura de la transición de orden. Por un lado, no es posible calcular el valor de  $\Delta S$  a partir de las curvas calorimétricas tomadas a temperatura constante. Por otro lado, la forma de la curva  $M(H)$ , no permite estimar el salto en la imanación debido a la transición de orden. De este modo, no hemos podido obtener ningún valor de  $\Delta S$  a partir de experimentos isotermos para comparar con los correspondientes valores isocampo.

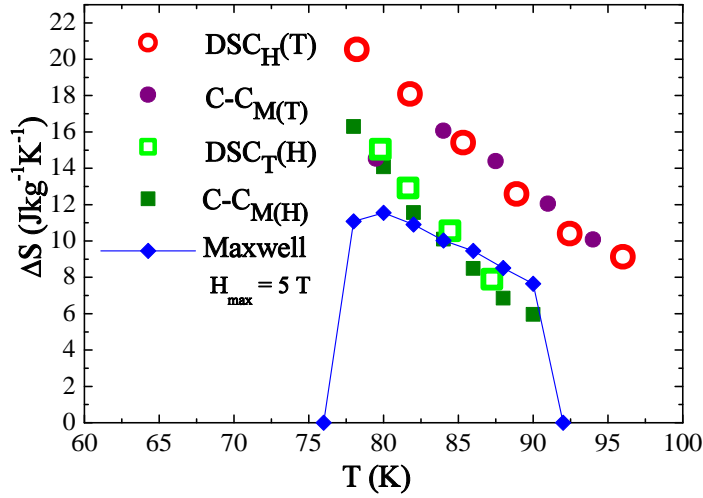


Figura 3.10: Cambio de entropía para HoCo<sub>2</sub> calculado (i) a partir de las medidas de DSC barriendo en temperatura (círculos vacíos) y barriendo el campo magnético (cuadrados abiertos), (ii) a partir de las medidas  $M(T)$  y  $M(H)$  usando la ecuación de Clausius-Clapeyron (círculos y cuadrados sólidos respectivamente) y (iii) a partir de las medidas  $M(H)$  usando la relación de Maxwell, siendo 5 T el campo magnético máximo aplicado (diamantes sólidos, la línea continua es una guía para el ojo).

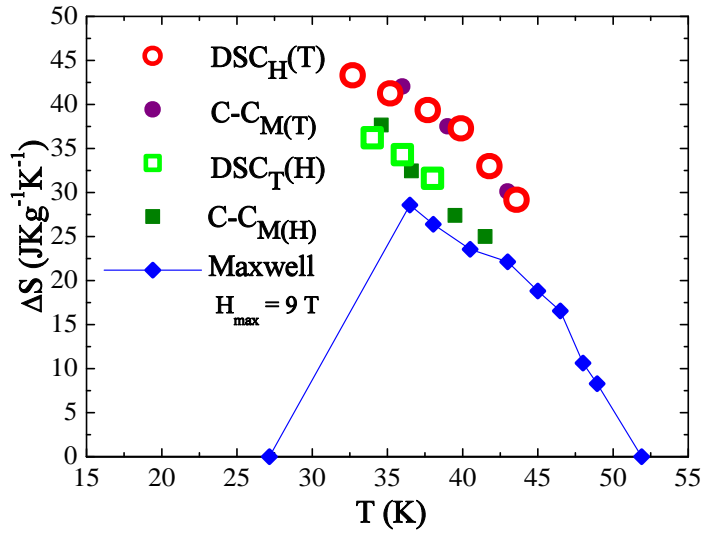


Figura 3.11: Cambio de entropía para ErCo<sub>2</sub> calculado (i) a partir de las medidas de DSC barriendo en temperatura (círculos vacíos) y barriendo el campo magnético (cuadrados abiertos), (ii) a partir de las medidas  $M(T)$  y  $M(H)$  usando la ecuación de Clausius-Clapeyron (círculos y cuadrados sólidos respectivamente) y (iii) a partir de las medidas  $M(H)$  usando la relación de Maxwell, siendo 9 T el campo magnético máximo aplicado (diamantes sólidos, la línea continua es una línea para el ojo).

### 3.6. Conclusiones

Se han estudiado las transiciones de primer orden en los compuestos  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$  induciendo las transiciones tanto mediante la variación del campo magnético como de la temperatura, por medio de medidas de imanación y calorimetría diferencial de barrido. Las diferencias encontradas en los valores de  $\Delta S$  entre los procesos isotermos e isocampo son significativas. De hecho, estas diferencias se pueden encontrar en la literatura para  $\text{ErCo}_2$ . Giguere y colaboradores [80] han encontrado diferencias entre sus medidas calorimétricas y de magnetización que son de hasta un 12 % para el valor máximo de  $\Delta S$  a 7 T. Los autores atribuyen las diferencias a un fallo en las aproximaciones usadas en el cálculo de  $\Delta S$ . A pesar de que en el trabajo que se presenta en esta memoria también se han observado este tipo de diferencias, el acuerdo entre los valores aquí presentados y los de la referencia [80] es pobre, probablemente debido a la diferente calidad de las muestras. Sin embargo, los valores obtenidos en este trabajo para las medidas isocampo están en muy buen acuerdo con datos los calorimétricos de Wada y colaboradores [188, 189] y con los cálculos de Oliveira y colaboradores [144], mientras que los valores obtenidos en este trabajo para las medidas isotermas están en muy buen acuerdo con datos a partir de medidas de imanación de Duc y colaboradores [45, 46]

Al menos tres fenómenos distintos pueden dar lugar a las mencionadas diferencias en los valores de  $\Delta S$  obtenidos por medidas isotermas e isocampo, todas ellas consecuencia de la no-idealidad de las transiciones de primer orden.

- En los procesos isotermos, a lo largo de la transición se incrementa el campo magnético, de forma que se hace trabajo magnético sobre el sistema, lo cual produce una contribución adicional negativa a la entropía. Esta contribución se puede estimar como [24]:

$$w = \frac{1}{T} \int_{H_a}^{H_b} M dH \quad (3.4)$$

donde la integral se extiende sobre la región de la transición. En el compuesto  $\text{HoCo}_2$ , este término es un 20 % – 30 % de la diferencia entre los valores de  $\Delta S$  obtenidos por medidas isotermas e isocampo, mientras que para  $\text{ErCo}_2$ , este término depende fuertemente de la temperatura. En un rango de temperaturas de 5 K el término  $\frac{1}{T} \int M dH$  varía desde un 10 % hasta el 100 % de las diferencias observadas en  $\Delta S$  en  $\text{ErCo}_2$ .

- La anchura de la transición implica también que los estados inicial y final involucrados en los dos tipos de procesos no sean los mismos. Por tanto, se debe ser prudente al comparar valores de  $\Delta S$  obtenidos me-

dian te experimentos en los que el parámetro que induce la transición es diferente.

- La presencia de histéresis implica que las muestras no alcanzaron el equilibrio termodinámico completo durante el tiempo que dura la medida. Tanto las relaciones de Maxwell como la ecuación de Clausius-Clapeyron son estrictamente válidas únicamente en el equilibrio. No obstante, el acuerdo entre los valores de  $\Delta S$  obtenidos a través del análisis de la magnetización y los obtenidos directamente de los datos de DSC indica que la causa de las diferencias observadas entre los distintos métodos no tiene su origen en un fallo en la aplicación de estas ecuaciones. Por el contrario, la falta de equilibrio sí puede dar lugar a disipación, que puede ser una de las causas de las diferencias existentes entre los valores de  $\Delta S$  entre las transiciones inducidas por campo magnético y por temperatura.

Los resultados aquí expuestos explican no sólo las diferencias que aparecen en la literatura científica de  $R\text{Co}_2$  [45, 46, 80, 144, 189, 188] sino también en otros sistemas como la serie de compuestos  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ , que presentan efecto magnetocalórico gigante [24]. Además, la magnitud de las discrepancias entre las medidas isoterma s e isocampo, que llega hasta un 50 % en algunos casos, evidencian que es necesario tener en cuenta el camino que se utiliza para inducir la transición a la hora de evaluar  $\Delta S$  en materiales candidatos para su uso en refrigeradores.

Por otro lado, el calor latente, el cambio de entropía y las temperaturas críticas obtenidas de las medidas de DSC en  $R\text{Co}_2$  sugieren que las transiciones al estado ordenado están dominadas por efectos estructurales (tanto en las transiciones de primer orden como en las de segundo). En concreto, el calor latente en las transiciones de ordenamiento magnético se mantiene constante a lo largo de la serie, incluyendo compuestos pseudobinarios  $R_xR'_{1-x}\text{Co}_2$  encontrados en la literatura [122]. En la familia  $R\text{Co}_2$ , aumentar  $T_c$  significativamente implica disminuir drásticamente  $\Delta S$ . En consecuencia, nuestro trabajo demuestra que, la tendencia en la literatura reciente [45, 46, 54, 122, 144, 186] de búsqueda de compuestos pseudobinarios dentro de esta familia (diluyendo la tierra rara con el fin de incrementar  $T_c$ ) con un efecto magnetocalórico de interés tecnológico a alta temperatura, puede ser descartada.



# Carácter de las transiciones de orden de los compuestos $R\text{Co}_2$

## 3.7. Introducción

Una vez presentadas las curvas calorimétricas medidas en los compuestos  $R\text{Co}_2$  se discute a continuación el carácter de sus transiciones de orden. Anteriormente a la publicación por Forker y colaboradores en 2003 del trabajo “Perturbed angular correlation study of the magnetic phase transitions in the rare-earth cobalt Laves phases  $R\text{Co}_2$ ” [63] existía un consenso generalizado en la literatura sobre el carácter de las transiciones de ordenamiento magnético en la serie de compuestos  $R\text{Co}_2$ .

Con una base experimental amplia, el ordenamiento magnético en los compuestos de la serie, siempre se ha clasificado como de primer orden en  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$  y de segundo orden en el resto de compuestos. Sin embargo, inicialmente existía alguna controversia en cuanto al orden de la transición en los compuestos  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{PrCo}_2$  dado que los modelos teóricos disponibles predecían transiciones de primer orden [8, 110, 111] mientras que ya los primeros experimentos en estos dos compuestos sugerían una transición de segundo orden en  $T_c$  [84, 152]. No obstante, los nuevos modelos teóricos, que incluyen los efectos del cambio de volumen de la estructura cristalina en  $T_c$ , predicen que la transición al estado magnéticamente ordenado en  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{PrCo}_2$  ocurre de forma continua, i.e. la transición es de segundo orden [48, 113].

Sin embargo, según Forker y colaboradores [63], las medidas de Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC) en la serie de compuestos  $R\text{Co}_2$  demuestran que la magnetización espontánea de  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{PrCo}_2$  sufre una transición discontinua de primer orden en  $T_c$ .

Dada la aparente contradicción entre los numerosos resultados experimen-

tales, que sugieren que las transiciones de orden magnético  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{PrCo}_2$  son de segundo orden, y el reciente trabajo de PAC, hemos realizado una revisión de la literatura así como nuevos experimentos dedicados a esclarecer la contradicción. En la sección 3.8 de este capítulo se revisan brevemente algunos resultados experimentales sobre los compuestos  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{PrCo}_2$ . En la sección 3.9 se analizan medidas de DSC y magnetización de los compuestos  $R\text{Co}_2$  con el objetivo de determinar la naturaleza del orden de las transiciones de  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{PrCo}_2$ . En concreto se presentan medidas de DSC en función de la temperatura para distintos campos magnéticos, se estudia la dependencia de la temperatura crítica con el campo magnético aplicado y se aplica el criterio de Banerjee a las medidas de magnetización. En la sección 3.10 se propone el posible origen del desacuerdo entre la interpretación de las medidas de PAC y el resto de resultados experimentales y teóricos. Finalmente, en la sección 3.11, se repasan los resultados obtenidos.

### 3.8. Antecedentes en la literatura

Para clarificar el estado del tema, es importante repasar las evidencias experimentales sobre las transiciones magnéticas de los compuestos  $R\text{Co}_2$ , más en concreto en los compuestos  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{PrCo}_2$ .

#### ■ Medidas de calorimetría:

Las medidas de capacidad calorífica son especialmente importantes a la hora de determinar el carácter de una transición de orden. Las curvas calorimétricas de  $\text{NdCo}_2$  and  $\text{PrCo}_2$  publicadas por Deenadas y colaboradores en 1972 [41], al igual que nuestras medidas de DSC a campo cero presentadas en las figuras 3.1 y 3.4, son una clara señal de la naturaleza de segundo orden de sus transiciones de orden magnético. Como se vio en la sección 2.6, el compuesto  $\text{NdCo}_2$ , además de la transición de orden magnético, presenta una transición de reorientación de espín de primer orden en 42 K. Las curvas calorimétricas del compuesto  $\text{NdCo}_2$  a campo nulo presentan un pico muy abrupto en la reorientación de espín de primer orden, con una anchura a media altura de  $\sim 1$  K en [41] y 0.5 K en las medidas de DSC. Por el contrario, en la transición ferromagnética, el pico tiene la característica forma de  $\lambda$  para una transición de segundo orden con una anchura a media altura de  $\sim 10$  K en ambas medidas. La gran diferencia entre las anchuras de los picos calorimétricos para la reorientación de espín y la transición ferromagnética es una prueba que la forma de  $\lambda$  en  $T_c$  es intrínseca y no está originada por una distribución de temperaturas críticas debido, por ejemplo, a coexistencia de distintas fases o impurezas.



En  $\text{PrCo}_2$  la forma de la curva de la figura 3.1 es también la característica para una transición de segundo orden. Estas medidas de calorimetría en función de la temperatura sin campo magnético son difícilmente reconciliables con una transición de primer orden. Sin embargo no son una prueba irrefutable del carácter de segundo orden de las transiciones ferromagnéticas de estos dos compuestos. Un estudio calorimétrico en función del campo magnético aplicado se presentará más adelante.

■ **Medidas de transporte:**

Existen en la literatura numerosos estudios de medidas de transporte en la serie de compuestos  $R\text{Co}_2$  [41, 47, 48, 91, 99] en los que se puede ver claramente como  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{PrCo}_2$  no presentan la caída abrupta en la resistividad en  $T_c$  que se puede observar en los compuestos  $\text{ErCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{DyCo}_2$ . De hecho, los autores de las citadas referencias, basándose en sus medidas, identifican las transiciones de  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{PrCo}_2$  como transiciones de segundo orden.

■ **Estructura y magnetostricción:**

Las primeras medidas de la dependencia con la temperatura de los parámetros de red no son plenamente concluyentes sobre la naturaleza de las transiciones de orden en  $\text{PrCo}_2$  y  $\text{NdCo}_2$  debida a la falta de un barrido exhaustivo en temperatura [90]. Sin embargo, un trabajo posterior de Ouyang y colaboradores [148] en  $\text{NdCo}_2$  muestra el cambio continuo de las constantes de red al atravesar la temperatura de orden, en contraste con el brusco cambio en los parámetros de red en la transición de reorientación de espín de primer orden. La constante de magnetostricción anisótropa  $\lambda_{100}$  tiene un salto discontinuo en la temperatura de reorientación de espín mientras que experimenta un cambio suave al atravesar  $T_c$ . De hecho, un experimento de dispersión de neutrones previo [119] también indica el carácter de segundo orden de las transiciones de orden de  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{PrCo}_2$ . Las propiedades magnetoelásticas de estos dos compuestos son muy similares a las de  $\text{TbCo}_2$  y muestran claras diferencias con las de  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{ErCo}_2$  y  $\text{HoCo}_2$ .

■ **Teoría:**

Se ha realizado un gran esfuerzo teórico en las últimas décadas para lograr comprender por qué en los compuestos  $R\text{Co}_2$  la transición de orden pasa de ser de segundo orden a serlo de primero en algunos de los compuestos. Los primeros trabajos teóricos sobre magnetismo itinerante sobre estos compuestos se basan en la expansión en serie de potencias de la magnetización de la energía libre asumiendo la misma estructura

para la banda  $3d$  del cobalto a lo largo de toda la serie y la aproximación de campo molecular. Dentro de estos primeros trabajos, la teoría más extendida es la denominada teoría de Inoue-Shimizu [8, 110, 111] y predice correctamente el carácter de las transiciones magnéticas en las tierras raras pesadas, de primer orden en  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{ErCo}_2$  y  $\text{HoCo}_2$  y de segundo orden en el resto. Además, la teoría de Inoue-Shimizu predice transiciones magnéticas de primer orden para  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{PrCo}_2$ . Por el contrario, una teoría más reciente de Khmelevsky y Mohn [113], que tiene en cuenta la influencia del parámetro de red en las propiedades metaestables de la banda  $d$  de Co, además de las excitaciones colectivas (fluctuaciones de espín), explica la naturaleza de segundo orden en todos los compuestos formados con una tierra rara ligera. En concreto los autores excluyen la posibilidad de una transición de primer orden en los compuestos  $\text{PrCo}_2$  y  $\text{NdCo}_2$  ya que en estos compuestos la banda  $d$  está desdoblada magnéticamente por la interacción de intercambio, de forma que la transición al estado ordenado se produce de forma continua.

La figura 3.12 representa las predicciones de las teorías Inoue-Shimizu y de Khmelevsky y Mohn para la naturaleza de las transiciones de orden de los compuestos  $R\text{Co}_2$ .

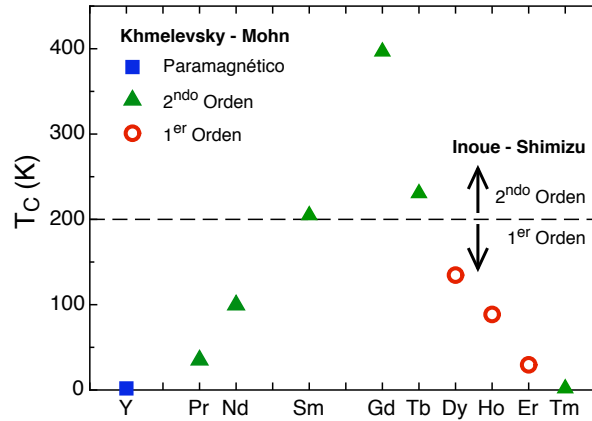


Figura 3.12: Temperaturas de orden de las transiciones en  $R\text{Co}_2$  según las evidencias experimentales (ver figura 2.6). La línea a  $T_c = 200$  K marca la separación entre segundo y primer orden según la teoría de Inoue y Shimizu [8, 110, 111]. Los círculos representan los compuestos para los cuales la teoría de Khmelevsky y Mohn [113] predice una transición de primer orden en  $T_c$ . Los triángulos representan los compuestos para los cuales la banda  $3d$  del cobalto no satisface la condición para una transición metamagnética y por tanto la transición magnética en  $T_c$  es de segundo orden (ver texto).

A pesar de todas las evidencias y pruebas sobre el carácter de segundo orden de las transiciones magnéticas en NdCo<sub>2</sub> y PrCo<sub>2</sub>, los autores de la referencia [63] afirman que sus resultados experimentales demuestran que la magnetización espontánea experimenta una transición de primer orden en  $T_c$  en dichos compuestos. Dado el desacuerdo entre los resultados de PAC y la literatura previa, hemos estudiado las transiciones de orden de estos dos compuestos aplicando diversos criterios para la discriminación de las transiciones de primer y segundo orden.

### 3.9. Criterios de discriminación entre transiciones magnéticas de primer y segundo orden

#### 3.9.1. DSC( $T$ ) en NdCo<sub>2</sub> y PrCo<sub>2</sub> bajo campo magnético

Como se ha visto en la sección 3.2, las curvas calorimétricas de NdCo<sub>2</sub> y PrCo<sub>2</sub> sin campo magnético aplicado tienen una forma típica de transición  $\lambda$ , que sugiere la naturaleza de segundo orden de sus transiciones ferromagnéticas (figura 3.1).

Con el fin de establecer definitivamente la naturaleza de dichas transiciones hemos realizado medidas de DSC bajo campo magnético aplicado en PrCo<sub>2</sub> y NdCo<sub>2</sub>. Como se puede ver en la figura 3.13, en los dos compuestos la forma  $\lambda$  en la transición se manifiesta únicamente a campo cero. Cuando se aplica un campo magnético, el pico se ensancha pero el máximo no se desplaza a más altas temperaturas. Además no se observan efectos de histéresis entre las medidas obtenidas calentando y enfriando para ninguno de los campos magnéticos aplicados. En consecuencia, las medidas de DSC bajo campo magnético aplicado hasta 5 T apuntan hacia un carácter de segundo orden para las transiciones de orden de NdCo<sub>2</sub> y PrCo<sub>2</sub>.

#### 3.9.2. Dependencia de $T_c$ con el campo magnético

Un comportamiento típico de las transiciones de primer orden es la dependencia de  $T_c$  con el campo magnético aplicado. El desplazamiento de  $T_c(H)$  ha sido observado en las transiciones de primer orden de muchos sistemas, por ejemplo en MnAs [6], Gd<sub>5</sub>Si<sub>4-x</sub>Ge<sub>x</sub> [136], manganitas [132], pirocloros [180] y los propios compuestos RCo<sub>2</sub> ( $R=\text{Er, Dy y Ho}$ ) [84, 135], entre otros.

Este comportamiento está directamente relacionado con el carácter de primer orden de una transición magnética, como fue señalado por primera vez por Meyer y Taglang [130]. Durante los años sesenta se desarrolló una teoría ge-

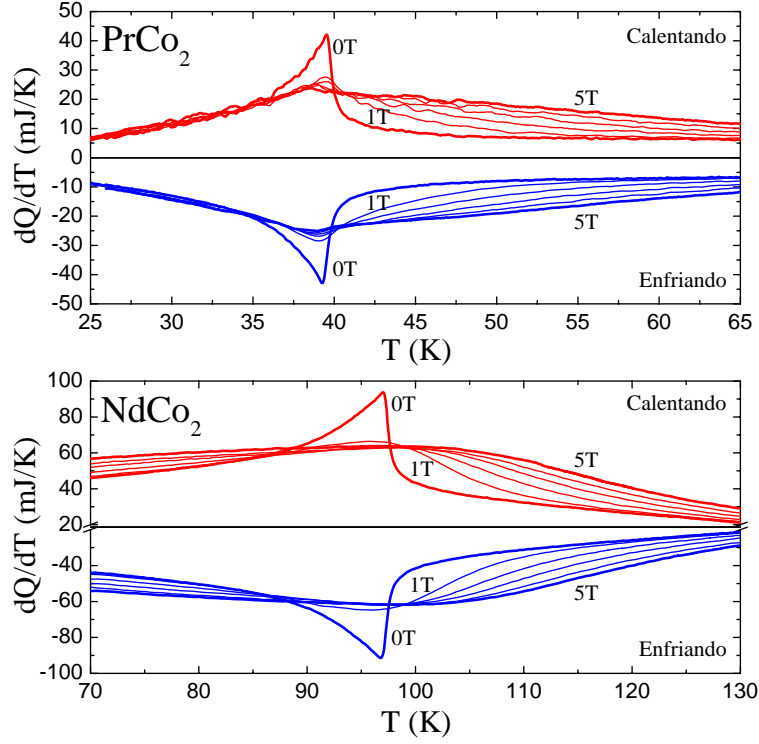


Figura 3.13: Curvas DSC en función de la temperatura para campos aplicados  $H = 0, 1, 2, 3, 4$  y  $5$  T para  $\text{PrCo}_2$  y  $\text{NdCo}_2$ .

neral para las transiciones magnéticas de primer orden [6, 10, 61], que predice que en las transiciones magnéticas de segundo orden  $T_c$  no depende del campo magnético aplicado y que, por el contrario,  $\partial T_c / \partial H \neq 0$  en las transiciones de primer orden.

En la figura 3.14 se muestra el desplazamiento de la temperatura crítica ( $\Delta T_c(H) = T_c(H) - T_c(H = 0)$ ) en función del campo magnético aplicado para algunos compuestos  $R\text{Co}_2$  ( $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Nd}$  y  $\text{Pr}$ ) obtenidos a partir de las medidas de DSC. Además se ha representado en la figura 3.14 los valores de  $\Delta T_c(H)$  para el compuesto  $\text{DyCo}_2$  hasta  $3.5$  T. Los valores se han obtenido de medidas de magnetostricción de del Moral y colaboradores [135] dado que nuestras medidas de DSC en  $\text{DyCo}_2$  sólo se extienden hasta  $1.5$  T. En la figura 3.15 se muestra  $\Delta T_{SRT}(H)$  para la transición de reorientación de espín del compuesto  $\text{NdCo}_2$ . En ambas figuras, las líneas rectas son ajustes a los datos. Se han obtenido las siguientes pendientes:

- $\text{ErCo}_2$ :  $2.0 \pm 0.1$  K/T
- $\text{HoCo}_2$ :  $3.7 \pm 0.1$  K/T

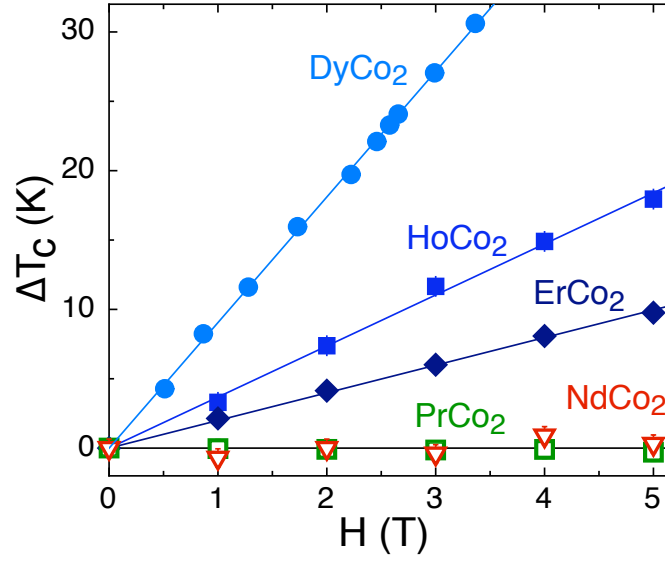


Figura 3.14: Variación de la temperatura crítica ( $\Delta T_c$ ) con el campo magnético aplicado en los compuestos PrCo<sub>2</sub>, NdCo<sub>2</sub>, DyCo<sub>2</sub>, HoCo<sub>2</sub> y ErCo<sub>2</sub>.

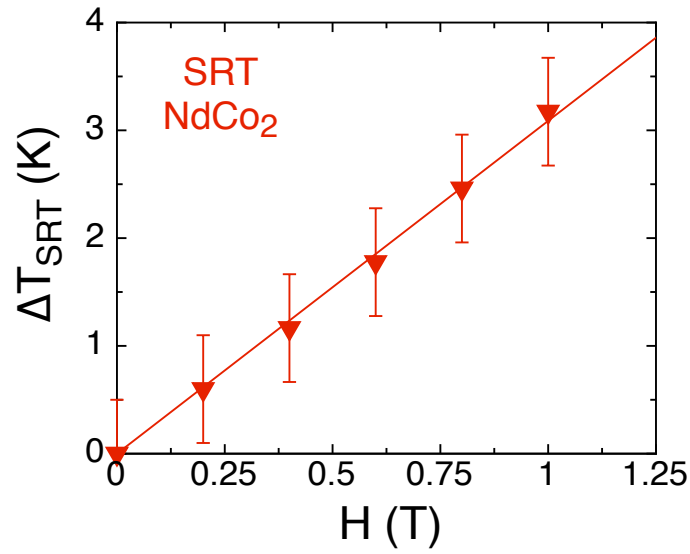


Figura 3.15: Variación de la temperatura de la reorientación de espín de primer orden ( $\Delta T_{SRT}$ ) en función del campo magnético aplicado en el compuesto NdCo<sub>2</sub>.

- DyCo<sub>2</sub>:  $9.1 \pm 0.1$  K/T
- PrCo<sub>2</sub>:  $-0.04 \pm 0.08$  K/T
- NdCo<sub>2</sub>:  $0.06 \pm 0.08$  K/T
- Reorientación de espín de NdCo<sub>2</sub>:  $3.1 \pm 0.3$  K/T

Los valores de  $\Delta T_c(H)$  indican lo que una simple inspección visual de las figuras sugiere: fuertes dependencias lineales de  $T_c$  frente a  $H$  en aquellas transiciones cuya naturaleza de primer orden está bien establecida y valores de  $\partial T_c / \partial H$  para PrCo<sub>2</sub> y NdCo<sub>2</sub> compatibles con  $T_c = \text{cte}$ .

El contraste entre  $\partial T_{SRT} / \partial H$  y  $\partial T_c / \partial H = 0$ , obtenidos a partir de una misma medida en la misma muestra de NdCo<sub>2</sub>, combinada con las forma de las medidas de el calor específico y DSC en  $T_{SRT}$  y  $T_c$  es un argumento muy contundente en favor de una transición de segundo orden en  $T_c$  en NdCo<sub>2</sub>, y por extensión en PrCo<sub>2</sub>.

### 3.9.3. Criterio de Banerjee

El criterio de Banerjee [4] establece que la presencia o ausencia de un segmento de pendiente negativa en las curvas isothermas de  $H/M$  vs.  $M^2$  cerca de la región de la temperatura crítica indica, respectivamente, una transición de primer o segundo orden. Este criterio proporciona una herramienta para determinar la naturaleza de las transiciones de orden únicamente por criterios magnéticos [185]. Fue desarrollado por Banerjee en 1964 a partir de la definición de los criterios para distinguir transiciones de orden magnético de primer y segundo orden de Landau-Lifshitz [82, 117, 118, 121, 184] y Bean-Rodbell [6] y se ha aplicado recientemente en varios sistemas [132, 131, 180].

La representación de  $H/M$  vs.  $M^2$  es equivalente a los conocidos *plots de Arrot* ( $M^2$  vs.  $H/M$ ). Por tanto el criterio de Banerjee para una transición de primer orden es equivalente a que el plot de Arrot tenga forma de  $S$ , lo que ya ha sido utilizado en los compuestos ErCo<sub>2</sub>, HoCo<sub>2</sub> y DyCo<sub>2</sub> para señalar que sus transiciones magnéticas son de primer orden [47].

En la figura 3.16 se han representado las curvas isothermas de  $H/M$  vs.  $M^2$  para NdCo<sub>2</sub>, PrCo<sub>2</sub>, ErCo<sub>2</sub> y HoCo<sub>2</sub>. La magnetización de los compuestos ErCo<sub>2</sub> y HoCo<sub>2</sub> se han medido a  $T = 37$  K y  $T = 84$  K,  $\sim 4$  K por encima de  $T_c$  sin campo magnético aplicado. A estas temperaturas la transición de orden ferrimagnética y por tanto el segmento negativo de la curva  $H/M(M^2)$  ocurre en las proximidades de  $H = 1$  T. La imanación de los compuestos NdCo<sub>2</sub> y PrCo<sub>2</sub> se ha medido en sus temperaturas críticas ( $T = 100$  K para NdCo<sub>2</sub> y

$T = 41.6$  K para  $\text{PrCo}_2$ ) ya que un campo magnético aplicado  $H \leq 5$  T no induce la transición a más alta temperatura, como es evidente a partir de la figura 3.16. En la esquina superior izquierda de la figura 3.16 se ha representado a modo de comparación las curvas de imanación de  $\text{NdCo}_2$  (multiplicada por un factor 2) y de  $\text{ErCo}_2$ .

Como es de esperar, tanto  $\text{ErCo}_2$  como  $\text{HoCo}_2$  cumplen el criterio de Banerjee para las transiciones de primer orden, i.e. la curva  $H/M(M^2)$  tiene una región de pendiente negativa, que coincide con la transición de orden inducida por campo. Por el contrario, en los compuestos  $\text{PrCo}_2$  y  $\text{NdCo}_2$ , la curva  $H/M(M^2)$  en  $T_c$  presenta una pendiente creciente a lo largo de toda la curva. Por tanto, según el criterio de Banerjee, las transiciones de orden de estos dos compuestos son de segundo orden, en acuerdo con los resultados presentados anteriormente.

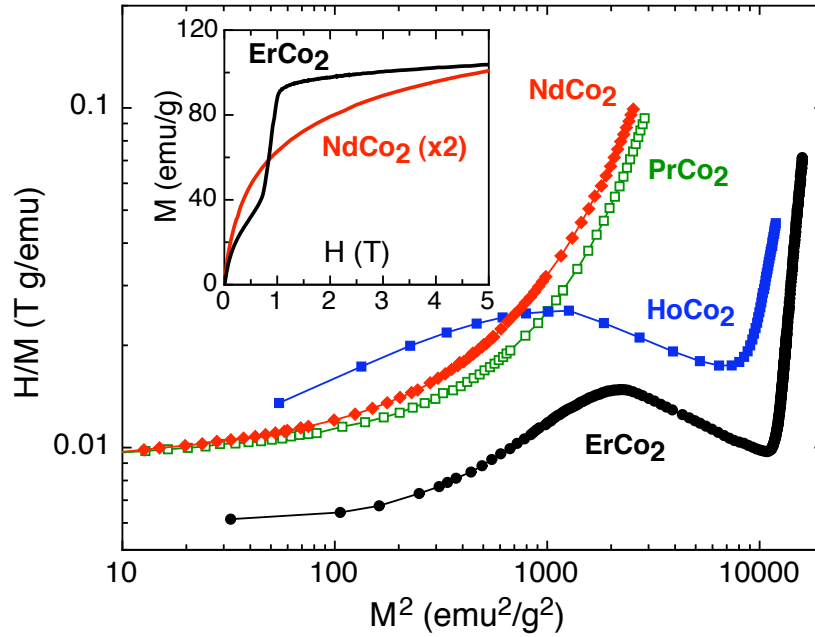


Figura 3.16: Curvas isotermas de  $H/M$  vs.  $M^2$  (en escala logarítmica) en los compuestos  $\text{NdCo}_2$ ,  $\text{PrCo}_2$ ,  $\text{ErCo}_2$  y  $\text{HoCo}_2$  a temperaturas ligeramente superiores a la temperatura de la transición de orden sin campo magnético aplicado. Solamente las transiciones de primer orden tienen una sección con pendiente negativa. En la esquina superior izquierda se han representado a modo de comparación las curvas de imanación de  $\text{NdCo}_2$  (multiplicada por un factor 2) y de  $\text{ErCo}_2$ .

### 3.10. XMCD y estructura electrónica de $R\text{Co}_2$

En esta sección se discute la posible causa de la controversia entre la interpretación de los resultados de PAC por Forker y colaboradores [63] y los múltiples resultados teóricos y experimentales expuestos en la sección 3.8, además de nuestros propios resultados. En la sección 2.3 hemos discutido la compleja estructura electrónica de los compuestos  $R\text{Co}_2$ . Esta complejidad puede ser el origen de la controversia, como se muestra en esta sección.

En la técnica PAC, la muestra objeto de estudio se dopa con un núcleo radiactivo que se sitúa en posiciones concretas de la red cristalina. En concreto, en los compuestos  $R\text{Co}_2$  los núcleos de  $^{111}\text{Cd}$  ocupan posiciones de la tierra rara [63, 65, 138, 153]. El núcleo dopante está fuertemente influenciado por su entorno atómico y por tanto PAC es una técnica local que proporciona información sobre el campo hiperfino que actúa en el sitio de núcleo dopante. La contribución dominante al campo hiperfino de  $^{111}\text{Cd}$  es debida a la polarización de espín de los electrones  $s$  [63, 65]. En consecuencia, las medidas de PAC sondan una componente muy específica de la magnetización de los compuestos  $R\text{Co}_2$ . El trabajo de Forker y colaboradores se basa en la suposición de que la polarización de espín  $s$  está inducida por la banda polarizada  $3d$  de Co y que la magnetización de las bandas  $s$  y  $3d$  son proporcionales.

El dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X (XMCD) es también una técnica magnética local, que permite determinar por separado la magnetización de las distintas bandas electrónicas de los átomos presentes en la muestra. Aunque el grueso de los resultados de XMCD presentados en esta memoria serán expuestos en los capítulos 4, 6 y 7, es pertinente presentar en este punto algunos resultados que, como vamos a ver, son relevantes para el problema que nos ocupa en este capítulo.

Hemos realizado experimentos de XMCD en el compuesto  $\text{ErCo}_2$  en los umbrales  $L_{2,3}$  y K de Co y  $M_{4,5}$  de Er. En la aproximación dipolar, estos umbrales corresponden a las transiciones:

- Umbrales  $L_{2,3}$  de Co: transiciones  $2p \rightarrow 3d$
- Umbral K de Co: transiciones  $1s \rightarrow 4p$
- Umbrales  $M_{4,5}$  de Er: transiciones  $3d \rightarrow 4f$

Los detalles experimentales se pueden encontrar en el capítulo 1 y el tratamiento detallado de los datos en el capítulo 4. En esta sección se presentan únicamente los espectros relevantes para comprender la posible fuente de error en la interpretación de las medidas de PAC de la referencia [63]. En la figu-



ra 3.17 se comparan los espectros dicroicos obtenidos a 90 K (i.e. fase paramagnética, muy por encima de la temperatura crítica de  $\text{ErCo}_2$ ) y a 5 K (i.e. fase ferrimagnética, muy por debajo de  $T_c$ ) bajo campo magnético aplicado de 1 T en los umbrales  $L_{2,3}$  y K de Co y  $M_5$  de Er.

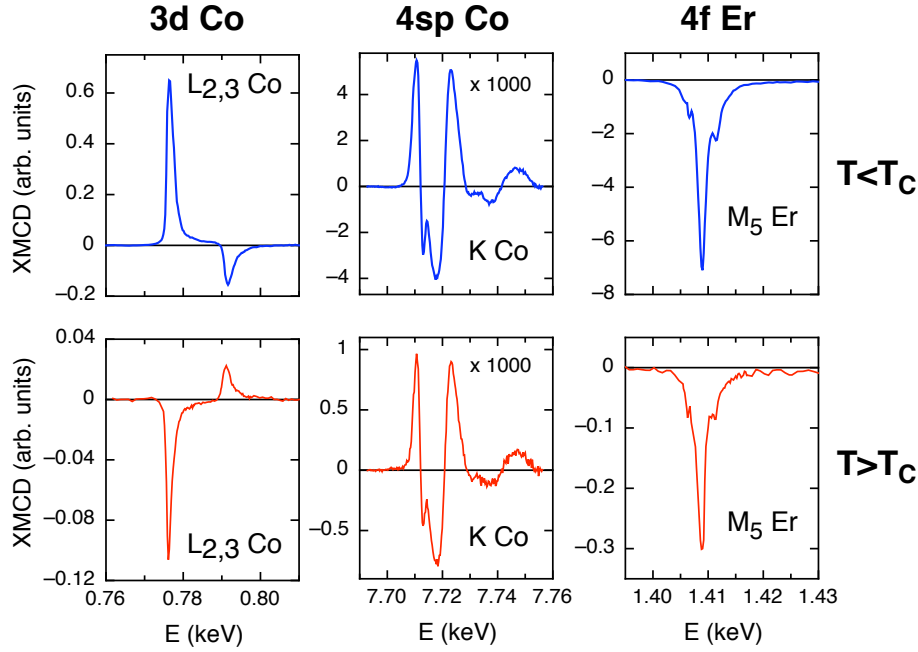


Figura 3.17: Espectros XMCD medidos en  $\text{ErCo}_2$  en los umbrales  $L_{2,3}$  (izquierda) y K (centro) de Co y  $M_5$  de Er (derecha), medidos a 90 K (abajo) y 5 K (arriba) bajo un campo magnético aplicado de 1 T.

Es bien conocido que a partir de las medidas dicroicas en los umbrales  $L_{2,3}$  de Co y  $M_{4,5}$  de Er se puede determinar la magnetización de los estados  $3d$  de Co y  $4f$  de Er respectivamente. A partir de las medidas de XMCD en umbral K de Co se puede determinar la polarización de la banda  $sp$  de Co [17, 149], que en compuestos intermetálicos está fuertemente hibridada con la banda  $5d$  de la tierra rara [25, 26, 27]. El efecto de la tierra rara en la banda  $sp$  de Co es particularmente fuerte en los compuestos  $R\text{Co}_2$ , tal y como muestran nuestras medidas de la figura 3.17 y se discute a continuación.

$\text{ErCo}_2$  es un compuesto ferrimagnético. Por ello, en la fase ordenada los momentos magnéticos de Er y de Co se disponen antiparalelamente. El momento de Er es paralelo al campo magnético aplicado al ser mayor que el de Co que, consecuentemente, es antiparalelo al campo. Sin embargo, en fase paramagnética, cuando se aplica un campo magnético, es de esperar que tanto los momentos de Er como los de Co se dispongan en promedio paralelos al campo aplicado. Es decir, es de esperar que los momentos de Co cambien su

signo al atravesar la transición de fase.

Las contribuciones dominantes a la magnetización total de las subredes de Er y de Co son respectivamente las de las bandas  $4f$  de Er y  $3d$  de Co. La señal dicroica en los umbrales los umbrales  $M_5$  de Er y  $L_{2,3}$  de Co muestran el esperado comportamiento de los electrones  $4f$  de Er y  $3d$  de Co: la señal en el umbral  $M_5$  de Er tiene el mismo signo por encima que por debajo de  $T_c$  mientras que la señal  $L_{2,3}$  de Co invierte su signo. Como se ha visto, este cambio de signo en  $T_c$  es debido a que la subred de Co está ordenada antiparalela a la de Er por debajo de la transición magnética. En los compuestos  $\text{PrCo}_2$  y  $\text{NdCo}_2$  la subred de Co es paralela a la de la tierra rara en todo el rango de temperaturas y por tanto la señal  $L_{2,3}$  de Co no invierte su signo.

Sorprendentemente, la polarización inducida de la banda  $sp$  de Co, determinada a partir de los espectros XMCD en el umbral K de Co, no se comporta de la manera esperada. Como se puede ver en en la figura 3.17, la señal K de Co no cambia su signo entre 5 y 90 K. Esto indica que la magnetización  $sp$  de Co tiene el mismo signo por encima y por debajo de la transición ferrimagnética, siendo en todo el rango de temperaturas paralelo al momento magnético  $4f$  de Er. Además, la forma del espectro en el umbral K es muy diferente a la de Co metálico, indicando que la banda  $sp$  está fuertemente afectada por la tierra rara.

En conclusión, las medidas de XMCD en el umbral K de Co muestran que la banda  $sp$  de Co está fuertemente hibridada con la banda  $5d$  de Er, y que está mucho más influenciada por los momentos  $4f$  del Er que por los momentos  $3d$  de Co, como ha sido indicado en la literatura recientemente [25, 26, 27, 159]. Esta conclusión, derivada de las medidas de XMCD en  $\text{ErCo}_2$ , es general para toda la serie de compuestos  $R\text{Co}_2$  y ofrece una explicación al aparente desacuerdo entre los experimentos de PAC y nuestros resultados, así como el resto de resultados experimentales anteriormente citados acerca de la carácter de las transiciones de orden de los compuestos  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{PrCo}_2$ .

Se pueden mencionar dos factores importantes:

- Como demuestran las medidas de XMCD, la polarización de la banda  $sp$  no es proporcional a la polarización de la banda  $3d$ , sino que está fuertemente influenciada por los momentos  $5d$  de la tierra rara. Este hecho ha sido demostrado en compuestos inter-metálicos de tierra raras e invalidan la interpretación de los datos de PAC en  $R\text{Co}_2$  de la referencia [63, 65].
- En los experimentos de PAC, los isótopos de  $^{111}\text{Cd}$  ocupan los sitios de la tierra rara en  $R\text{Co}_2$  [153]. La polarización de la banda  $3d$  está fuertemente influenciada por la banda  $5d$  de la tierra rara, que están a su vez inducidas por intercambio intraatómico por los momentos localizados

4f. Es de esperar por tanto que la polarización de la banda  $sp$  esté fuertemente influenciada por la sustitución del átomo de Er por  $^{111}\text{Cd}$ , de forma que las medidas de PAC proporcionan una señal perturbada en los compuestos  $R\text{Co}_2$ .

### 3.11. Conclusiones

Se ha demostrado que el carácter de segundo orden de las transiciones ferromagnéticas en  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{PrCo}_2$  está establecido fuera de toda duda razonable, excepto por la interpretación de las medidas de PAC de la referencia [63]. Basándose en los resultados expuestos en esta memoria es difícil aceptar que la interpretación de las medidas de PAC es irrefutable mientras que el resto de técnicas enumeradas fallan a la hora de determinar el carácter de las transiciones de orden de  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{PrCo}_2$ . Como se ha visto en la sección 3.10, dos factores influyen en las medidas de PAC: por un lado la compleja estructura electrónica de la banda  $3d$  de Co en  $R\text{Co}_2$  y por otro el hecho de que la impureza  $^{111}\text{Cd}$  ocupa sitios de la tierra rara, afectando localmente el momento  $sp$  de manera muy drástica. La técnica PAC ha sido utilizada con éxito para estudiar transiciones de fase [64, 145, 137]. Sin embargo, por todo lo expuesto, el sistema  $R\text{Co}_2$  no parece ser un sistema apropiado para estudiarlo mediante dicha técnica.



## Capítulo 4

# Magnetometría selectiva mediante dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD)

### 4.1. Introducción

Los siguientes capítulos están dedicados al estudio de las propiedades magnéticas del compuesto  $\text{ErCo}_2$ , con especial hincapié en las propiedades de la subred de Co en la fase paramagnética. Como se ha explicado anteriormente,  $\text{ErCo}_2$  es un compuesto ferrimagnético a bajas temperaturas (ver sección 2.3). Su transición al estado magnéticamente ordenado ocurre a  $T_c \simeq 34$  K bajo campo magnético aplicado de 1 T y está acoplada con una transición estructural de primer orden (ver capítulo 3). El momento magnético neto de Er es esencialmente independiente con la temperatura ( $m_{\text{Er}} \simeq 8.8 \mu_B$ ) y mucho mayor que el de Co tanto en fase ordenada ( $m_{\text{Co}} \simeq 0.9 \mu_B$ ) como en fase paramagnética. Por tanto, los responsables predominantes del magnetismo en el compuesto son los momentos de Er.

Entre las fases de Laves de Co, el compuesto  $\text{ErCo}_2$  es particularmente interesante dado que el campo molecular creado por la subred de Er sobre los átomos de Co es sólo ligeramente superior al necesario para que ocurra la transición metamagnética en la subred de Co. Consecuentemente, los momentos de Co son especialmente sensibles a variaciones de los parámetros externos. La naturaleza especial del compuesto  $\text{ErCo}_2$  se puede ver claramente en la figura 2.4, donde se representa la variación del momento magnético  $3d$  de Co

con el campo molecular para algunos compuestos  $R\text{Co}_2$ .

Existe en la literatura cierta controversia acerca del carácter del momento magnético de Co a temperaturas por encima de la transición de ordenamiento magnético. En concreto, como se verá en más detalle en el capítulo 6, las medidas de susceptibilidad paramagnética no proporcionan un modelo único para el momento de Co en los compuestos  $R\text{Co}_2$ : mientras que, por ejemplo, los trabajos de Bloch y Lemaire [9] y Duc y colaboradores [49] establecen que el momento magnético de Co es inducido; Burzo [14] propone que los átomos de Co tienen momento magnético propio. Actualmente, en la mayor parte de los trabajos se asume que el momento magnético de Co es completamente inducido y que desaparece por encima de  $T_c$  [54, 113, 146, 161, 170].

Por otro lado, nuestras medidas de susceptibilidad paramagnética del compuesto  $\text{ErCo}_2$ , presentadas en la sección 2.6, muestran la existencia de una anomalía no reseñada con anterioridad en la literatura.

El trabajo que se presenta a continuación tiene como propósito estudiar en detalle las propiedades del momento magnético  $3d$  de Co en fase paramagnética. Por un lado pretende esclarecer la naturaleza del momento magnético de Co y por otro estudiar el origen de dicha anomalía presente en la susceptibilidad paramagnética. Para ello se han realizado medidas de dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD), difracción de neutrones a bajo ángulo (SANS) y de susceptibilidad dinámica en función de la temperatura y el campo magnético.

Este capítulo se centra esencialmente en el estudio del compuesto  $\text{ErCo}_2$  mediante XMCD. Como se detallará más adelante, la técnica XMCD ofrece dos ventajas principales. Por un lado se trata de una técnica de magnetometría selectiva que permite estudiar de forma independiente las subredes de tierra rara y de Co. Por otro lado las medidas de XMCD, gracias a las denominadas “reglas de suma”, permiten separar el momento magnético orbital y de espín y por tanto estudiar fenómenos orbitales.

En la sección 4.2 se describen brevemente los fundamentos teóricos de la espectroscopía y del dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X con las dos aproximaciones usadas más frecuentemente. En la sección 4.3 se presentan las medidas de XMCD en  $\text{ErCo}_2$  en los umbrales de absorción  $L_{2,3}$  y K del cobalto, que exploran respectivamente los estados vacíos  $3d$  y  $4p$ , y en los umbrales de absorción  $M_{4,5}$  de Er, que exploran los estados vacíos  $4f$ . En las subsecciones 4.3.1 y 4.3.2 se presenta el tratamiento de las señales dicroicas y los resultados obtenidos. El estudio de los efectos orbitales mediante las reglas de suma en el compuesto  $\text{ErCo}_2$  se presentará en el capítulo 7. La sección 4.4 muestra nuevamente algunas medidas de susceptibilidad dinámica, que sugieren una conexión entre los fenómenos observados mediante las

medidas de XMCD y la anomalía presente a  $T \sim 100$  K en las medidas de susceptibilidad paramagnética. El estudio detallado de la susceptibilidad magnética se presentará en el capítulo 6. Cierra este capítulo la sección 4.5, donde se presenta el diagrama de fases magnético del compuesto  $\text{ErCo}_2$ .

## 4.2. Fundamentos teóricos del XMCD

En 1846, Faraday descubrió que la luz visible sufre un cambio en su polarización al atravesar una muestra magnética. Este cambio es debido a la absorción preferente de una polarización frente a la opuesta y, por lo tanto, la medida del giro de la polarización de la luz tras ser absorbida parcialmente por el material proporciona información muy relevante sobre su magnetismo. La utilización de esta técnica en el rango de los rayos X es relativamente reciente. Su nacimiento data de 1975, con el artículo escrito por Erskine y Stern [58] en el cual se calculaba el espectro magneto-óptico de absorción para las transiciones de los electrones de las capas profundas ( $3p$ ) a la banda de valencia del níquel, cuando se utiliza radiación polarizada circularmente. Este artículo constituye el nacimiento de lo que hoy se conoce como dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X. Sin embargo, la primera comprobación experimental de este efecto fue llevada a cabo por Schütz y sus colaboradores, doce años más tarde, en 1987 [160]. Las diferencias que observaron entre las medidas de transmisión a través de hierro imanado a lo largo del eje de propagación del haz con luz polarizada a derechas e izquierdas, confirmaron que la absorción es proporcional a la densidad de espín de las bandas desocupadas del material. Desde este primer trabajo experimental, la técnica XMCD ha evolucionado hasta convertirse en una herramienta muy valiosa para la caracterización de propiedades magnéticas y es ampliamente usada, casi de forma rutinaria.

El dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X se produce en las energías de absorción resonantes. El hecho de que las energías de absorción son específicas a las distintas capas electrónicas de cada elemento y la posibilidad de escoger la energía de los rayos X incidentes en las fuentes de radiación de sincrotrón confiere a la técnica XMCD dos características principales: selectividad atómica y selectividad de capa. Por otro lado las denominadas *reglas de suma*, propuestas en 1992 y 1993 por Thole, Carra y colaboradores [18, 174] permiten determinar cuantitativamente y por separado la tercera componente de los momentos magnéticos orbital y de espín (ver capítulo 7 de esta memoria).

El efecto del dicroísmo circular magnético se puede describir en un modelo de dos pasos. En el primer paso se consideran los estados iniciales involucrados en el proceso de absorción una vez aplicado el desdoblamiento por espín-órbita.

Después, en un segundo paso se buscan las expresiones para la sección eficaz de las transiciones a los posibles estados finales.

Existen varias aproximaciones para describir dichos estados inicial y final dependiendo de los umbrales a estudio. Una de las más utilizadas por su sencillez es aquella que usa el modelo de un electrón. En este modelo se considera que únicamente un electrón de una capa profunda del átomo absorbente se ve involucrado en la transición, pasando a un estado desocupado por encima del nivel de Fermi, mientras que se asume que el resto del átomo no se ve afectado por el proceso de absorción. Este modelo da una explicación sencilla e intuitiva a la existencia de XMCD por ejemplo en los umbrales  $L_{2,3}$  y  $K$  de los metales de transición. Por el contrario, los umbrales de absorción  $M_{4,5}$  de las tierras raras son normalmente evaluados con un modelo atómico más general, donde se considera que la transición ocurre en el átomo completo entre el estado fundamental y un estado excitado.

A continuación se describen los operadores dipolares dependientes de la polarización de la luz y se derivan las reglas de selección que se aplican en el dicroísmo circular magnético de rayos X. Posteriormente se describe el dicroísmo mediante un modelo de sólido sencillo para los umbrales  $L_{2,3}$  en los metales de transición y se analizan algunos principios básicos del modelo atómico para los umbrales  $M_{4,5}$  de las tierras raras.

#### 4.2.1. Operador dipolar y reglas de selección en XMCD

Considerando únicamente el término dipolar del desarrollo multipolar del Hamiltoniano de interacción luz-materia, la intensidad de rayos X absorbidos por un átomo al transitar del estado inicial  $|i\rangle$ , con energía  $E_i$ , al estado final  $|f\rangle$ , con energía  $E_f$  debido a la absorción de un fotón de energía  $\hbar\omega$ , viene dada por la expresión:

$$I = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{(E_f - E_i)^2}{\hbar\omega} \left| \langle f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | i \rangle \right|^2 \quad (4.1)$$

donde  $\hat{\mathbf{e}}$  es el vector polarización y el vector  $\mathbf{r} = x\hat{\mathbf{e}}_x + y\hat{\mathbf{e}}_y + z\hat{\mathbf{e}}_z$  es el operador posición del electrón involucrado en la transición. Tomando como elección de ejes la representada en la figura 4.1, el vector polarización para luz polarizada circularmente a derechas (helicidad positiva, i.e. paralela a la dirección del fotón incidente) y luz polarizada circularmente a izquierdas (helicidad negativa, i.e. antiparalela a la dirección del fotón incidente) lo da la expresión (4.2).

$$\mathbf{e}_{\pm} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y) \quad (4.2)$$

donde el signo positivo es para luz polarizada circularmente a derechas y el signo negativo para luz polarizada circularmente a izquierdas. Dado que los



operadores dipolares  $\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}$  no actúan sobre el espín,  $\mathbf{e}_+ \cdot \mathbf{r}$  y  $\mathbf{e}_- \cdot \mathbf{r}$  se pueden expresar en términos de los conocidos armónicos esféricos  $Y_i^j$ :

$$P_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(x \pm iy) = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^{\pm 1} \quad (4.3)$$

donde  $P_{-1}^{(1)}$  es el operador para helicidad negativa y  $P_1^{(1)}$  para helicidad positiva. La absorción para las dos polarizaciones circulares se puede escribir:

$$I_{\pm} = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{(E_f - E_i)^2}{\hbar\omega} \left| \langle f | P_{\pm 1}^{(1)} | i \rangle \right|^2 \quad (4.4)$$

En la aproximación dipolar, y teniendo en cuenta la conservación de momento angular, de las expresiones anteriores se derivan las reglas de selección dipolares para luz polarizada circularmente a derechas:

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad \Delta l = \pm 1 \quad \Delta s = 0 \quad \text{y} \quad \Delta m_j = +1 \quad (4.5)$$

y para luz polarizada circularmente a izquierdas:

$$\Delta j = 0, \pm 1 \quad \Delta l = \pm 1 \quad \Delta s = 0 \quad \text{y} \quad \Delta m_j = -1 \quad (4.6)$$

Estas reglas de selección implican que en las transiciones dipolares no hay transferencia de espín, es decir el fotón no cambia el estado de espín del electrón al que le transfiere momento angular [56, 59].

La elección de la base de los armónicos esféricos para expresar los operadores dipolares resulta muy conveniente ya que los estados inicial y final del

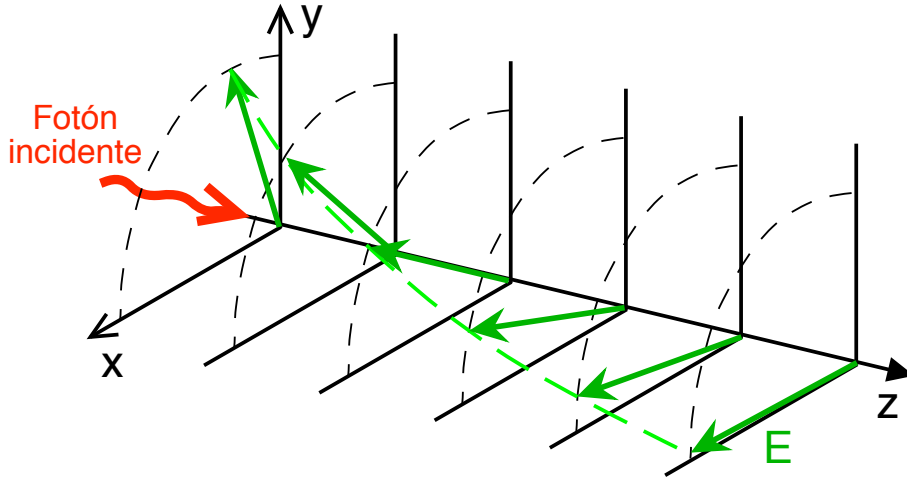


Figura 4.1: Definición del sistema de coordenadas y representación de la luz polarizada circularmente a derechas.

electrón que participa en el proceso de absorción se expresan en esta misma base. En concreto, un estado  $|e\rangle$  del electrón en un sólido se puede escribir como una combinación lineal de estados separables en una parte radial ( $\mathcal{R}_{nd}(r)$ ), otra angular ( $Y_l^{m_l}$ ) y otra de espinorial ( $\phi_{m_s}$ ):

$$|e\rangle = \sum_{m_l} \sum_{m_s} a_{m_l, m_s} \mathcal{R}_{nd}(r) Y_l^{m_l} \phi_{m_s} \quad (4.7)$$

donde los coeficientes  $a_{m_l, m_s}$  se determinan a partir de un modelo para el sólido o a partir de cálculos de bandas y  $\phi_{m_s}$  es el espinor con  $s = 1/2$ .

De esta manera resulta sencillo evaluar la ecuación (4.4) una vez calculados los elementos de matriz  $\langle n', l', m'_l | P_{\pm 1}^{(1)} | n, l, m_l \rangle$ . Los operadores  $P_{\pm 1}^{(1)}$  únicamente dan valores relevantes para transiciones entre estados caracterizadas por un momento angular  $l$  a estados  $l + 1$ , de forma que:

$$\langle n', l + 1, m_l + 1 | P_{\pm 1}^{(1)} | n, l, m_l \rangle = -\sqrt{\frac{(l \pm m_l + 2)(l \pm m_l + 1)}{2(2l + 3)(2l + 1)}} \mathcal{R} \quad (4.8)$$

donde  $\mathcal{R}$  es la integral radial:

$$\mathcal{R} = \int \mathcal{R}_{nl}(r) \mathcal{R}_{n'l'}(r) r^3 dr \quad (4.9)$$

De esta forma, una vez definidos los estados inicial y final se puede calcular la intensidad de rayos X absorbidos para luz polarizada circularmente a derechas  $I_+$ , izquierdas  $I_-$  y el XMCD ( $\text{XMCD} = I_- - I_+$ ). Pero además, también se pueden calcular magnitudes de gran interés como la tercera componente del momento magnético orbital,  $\langle i | L_z | i \rangle$ , y de espín,  $\langle i | S_z | i \rangle$ , del estado fundamental del átomo y comparar con la intensidad del XMCD, lo que da lugar a las denominadas reglas de suma que se describen en el capítulo 7.

#### 4.2.2. XMCD en el modelo de Stoner

El modelo de dos pasos junto con la aproximación de un electrón para los estados inicial y final y el modelo de Stoner para el sólido permiten comprender cualitativamente los principios del dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X. En concreto, la descripción de los espectros de absorción  $L_{2,3}$  mediante estos modelos proporciona un ejemplo sencillo que muestra la utilidad de la técnica XMCD. En la figura 4.2 se puede ver una representación esquemática del modelo de Stoner para los umbrales  $L_{2,3}$  de un metal de transición.

Los espectros de absorción  $L_{2,3}$  están gobernados por las excitaciones de electrones localizados  $np$  a los estados desocupados justo por encima del nivel de Fermi. La interacción espín-órbita acopla los electrones de los estados

iniciales en estados de momento angular total  $j = 3/2$  (nivel  $np_{3/2}$ ) y  $1/2$  ( $np_{1/2}$ ). Consideremos que la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi está compuesta por los diez estados localizados  $n'd$  y los estados del continuo. Entonces, la señal de absorción debida a las transiciones a los estados  $n'd$  presenta dos picos (umbrales  $L_3$  y  $L_2$ ) mientras que la debida a las transiciones

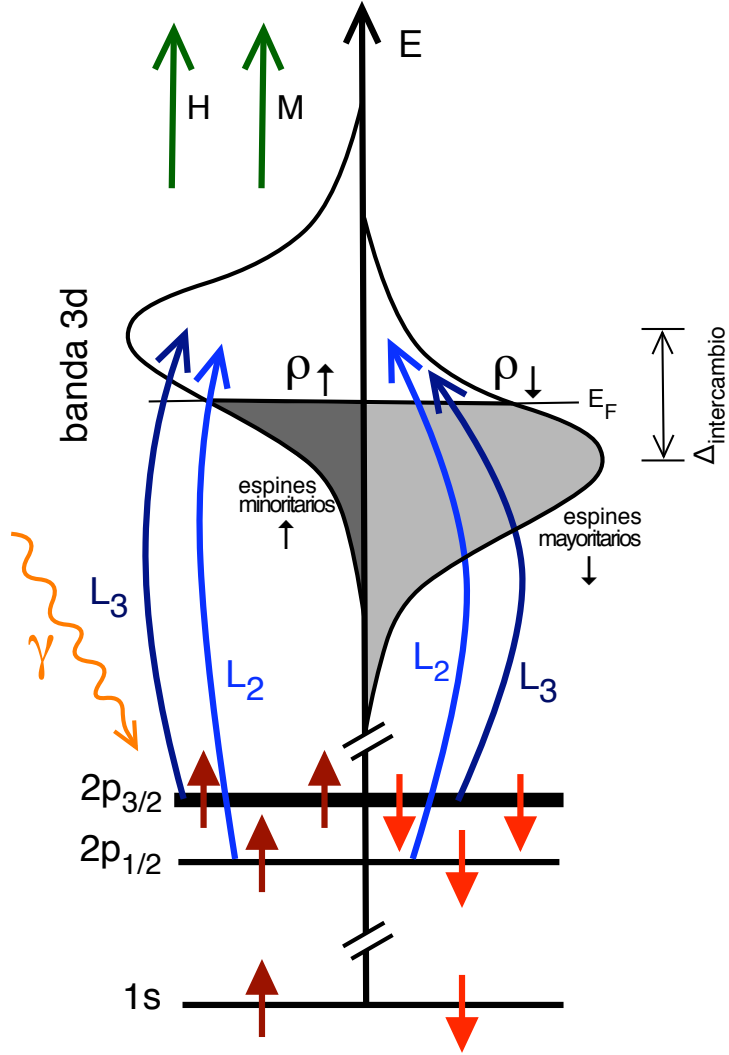


Figura 4.2: Esquema de la absorción espectroscópica de rayos X en los umbrales  $L_{2,3}$  de un metal de transición dentro de un modelo de banda rígida desdoblada por intercambio ( $\Delta_{\text{intercambio}}$ ). Las bandas de espín abajo (mayoritarios) y arriba (minoritarios) tienen distinta ocupación, de forma que la magnetización  $M$  es no nula y tiene el mismo signo que el campo magnético aplicado  $H$ . La transición ocurre entre los electrones de los estados localizados  $2p$  y los estados por encima del nivel de Fermi ( $E_F$ ) de la banda  $3d$  y del continuo.

a los estados del continuo dan lugar a un fondo con dos escalones de alturas relativas 2:1 (dado que el número de electrones en el nivel  $p_{3/2}$  es el doble que en el nivel  $p_{1/2}$ ).

Adoptaremos un modelo de Stoner con degeneración orbital total en la banda  $n'd$ , que es una banda rígida desdoblada por intercambio en una banda espín  $\uparrow$  y otra con espín  $\downarrow$ , de forma que los estados finales se pueden expresar cómodamente en la base de los armónicos esféricos. Supongamos ahora que se trata de un material ferromagnético en el que la banda  $n'd$  tiene distinta densidad de estados vacíos con espín arriba ( $\rho_{\uparrow}$ ) y espín abajo ( $\rho_{\downarrow}$ ) y la imanación de la banda viene dada por:

$$M = (10 - \rho_{\downarrow}) - (10 - \rho_{\uparrow}) = \rho_{\uparrow} - \rho_{\downarrow} \quad (4.10)$$

El umbral  $L_2$  se corresponde con las transiciones  $np_{1/2} \rightarrow n'd$  y por tanto, los estados iniciales son los dos estados  $|i\rangle = np_{1/2}$  enumerados en la tabla 4.1. El umbral  $L_3$  se corresponde con las transiciones  $np_{3/2} \rightarrow n'd$ , siendo los estados iniciales los cuatro estados  $|i\rangle = np_{3/2}$  de la tabla 4.1.

Para ambos umbrales, los estados finales son los diez estados  $d$  degenerados:

$$|f\rangle = \mathcal{R}_{n'd}(r) Y_2^{m_l} \phi_{m_s} \quad (4.11)$$

donde  $\phi_{m_s}$  es el espinor con  $s=1/2$ .

Por tanto, aplicando la ecuación (4.4) a dichos estados iniciales y finales y teniendo en cuenta la densidad de estados vacíos  $\rho_{\downarrow}$  y  $\rho_{\uparrow}$ , las intensidades de absorción en los umbrales  $L_2$  ( $k=1$ ) y  $L_3$  ( $k=3$ ) para luz polarizada circular a derechas y a izquierdas viene dada por la expresión:

$$I_k^{\pm} \propto \sum_{np_{k/2}} \sum_{m_l} \sum_{m_s} \rho_{m_s} \left| \langle n', d, m_l, m_s | P_{\pm 1}^{(1)} | np_{k/2} \rangle \right|^2 \quad (4.12)$$

donde el primer sumatorio suma sobre los estados iniciales  $np_{k/2}$  de la tabla 4.1 y los otros dos sobre los estados finales  $n'd$ , siendo  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$  y  $m_s = \downarrow, \uparrow$ . Aplicando las ecuaciones (4.8) y (4.9), la expresión (4.12) se simplifica considerablemente. La tabla 4.2 resume el resultado del cálculo para las intensidades de absorción en los umbrales  $L_2$  y  $L_3$  para luz polarizada circular a izquierdas, derechas y no polarizada, además del dicroísmo y muestra la capacidad del dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X como una técnica de magnetometría selectiva.

Dentro de las aproximaciones realizadas, entre las que se considera que todos los estados orbitales están degenerados, la señal dicroica es proporcional a  $\rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow}$ , y por tanto proporcional a la imanación  $M$  de la banda  $n'd$ , tanto en  $L_2$  como en  $L_3$ . En concreto la señal dicroica es proporcional a la proyección

sobre la dirección del campo magnético aplicado del momento magnético neto de la banda. Para obtener  $M$  en el caso de que haya ocupación preferencial de unas órbitas en la banda, es necesario aplicar las reglas de suma, que se describirán en la sección 7.2. Por otro lado, la selectividad del XMCD puede estar limitada por varios factores, como la aparición de transiciones cuadru-

Estados iniciales	Base $ n, l, s, j, m_j\rangle$	Base $\mathcal{R}_{nl}Y_l^{m_l}\phi_{m_s}$
$np_{1/2}$	$ n, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\mathcal{R}_{n1}\left(\sqrt{\frac{1}{3}}Y_1^0\uparrow - \sqrt{\frac{2}{3}}Y_1^1\downarrow\right)$
	$ n, 1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{-1}{2}\rangle$	$\mathcal{R}_{n1}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}Y_1^{-1}\uparrow - \sqrt{\frac{1}{3}}Y_1^0\downarrow\right)$
$np_{3/2}$	$ n, 1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$\mathcal{R}_{n1}Y_1^1\uparrow$
	$ n, 1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\mathcal{R}_{n1}\left(\sqrt{\frac{2}{3}}Y_1^0\uparrow + \sqrt{\frac{1}{3}}Y_1^1\downarrow\right)$
	$ n, 1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{-1}{2}\rangle$	$\mathcal{R}_{n1}\left(\sqrt{\frac{1}{3}}Y_1^{-1}\uparrow + \sqrt{\frac{2}{3}}Y_1^0\downarrow\right)$
	$ n, 1, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{-3}{2}\rangle$	$\mathcal{R}_{n1}Y_1^{-1}\downarrow$

Tabla 4.1: Funciones de onda de un electron  $np_j$  escritas en la base  $|n, l, s, j, m_j\rangle$  y en la base  $\mathcal{R}_{nl}Y_l^{m_l}\phi_{m_s}$ , donde  $\mathcal{R}_{nl}$  es la parte radial,  $Y_l^{m_l}$  son la parte radial y  $\phi_{m_s} = \uparrow, \downarrow$  es el espinor con  $m_s = \pm 1/2$ .

	$L_2$	$L_3$	$L_3/L_2$
$I^+$	$(\frac{1}{3}\rho_{\downarrow} + \frac{1}{9}\rho_{\uparrow})\mathcal{R}^2$	$(\frac{1}{3}\rho_{\downarrow} + \frac{5}{9}\rho_{\uparrow})\mathcal{R}^2$	
$I^-$	$(\frac{1}{9}\rho_{\downarrow} + \frac{1}{3}\rho_{\uparrow})\mathcal{R}^2$	$(\frac{5}{9}\rho_{\downarrow} + \frac{1}{3}\rho_{\uparrow})\mathcal{R}^2$	
$I$	$\frac{2}{9}(\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow})\mathcal{R}^2$	$\frac{4}{9}(\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow})\mathcal{R}^2$	2
XMCD	$\frac{2}{9}(\rho_{\downarrow} - \rho_{\uparrow})\mathcal{R}^2$	$\frac{2}{9}(-\rho_{\downarrow} + \rho_{\uparrow})\mathcal{R}^2$	-1

Tabla 4.2: Absorción de rayos X en los umbrales  $L_2$  y  $L_3$  con luz polarizada a derechas ( $I^+$ ), a izquierdas ( $I^-$ ), total ( $I = \frac{1}{2}(I^+ + I^-)$ ) y dicroísmo (XMCD =  $I^+ - I^-$ ). Se muestra tambien la relación entre los umbrales  $L_3$  y  $L_2$  para la absorción y el XMCD.

polares, o aun más importante, por la naturaleza hibridada de los estados finales, lo que, como se ha visto en el capítulo 3, puede resultar fundamental en la interpretación de resultados de XMCD.

#### 4.2.3. Dicroísmo en el modelo atómico

Los umbrales de absorción que involucran estados finales localizados, como por ejemplo las transiciones  $3d \rightarrow 4f$  en las tierras raras, se describen más adecuadamente con un modelo atómico. Al contrario que en el modelo de Stoner, donde se considera un único electrón en la transición, en el modelo atómico la transición se considera que ocurre entre el estado fundamental y un excitado del átomo completo.

En esta descripción es necesario tener en cuenta las funciones de onda de varias partículas o multipletes tanto para el estado inicial como para el estado final (términos  $^{2S+1}L_J$ ). Los multipletes tienen un momento angular total atómico definido  $J$ , y por tanto, en la aproximación dipolar, se aplica la regla de selección  $\Delta J = 0, \pm 1$ . Los espectros de absorción se obtienen a partir de la superposición de todas las transiciones permitidas por las reglas de selección entre el multiplete fundamental y el excitado. En concreto, como una primera aproximación, en un proceso de absorción  $3d \rightarrow 4f$  se calcula únicamente la excitación electrónica  $3d^{10}4f^N \rightarrow 3d^94f^{N+1}$  considerando que el resto de las capas de la tierra rara no intervienen (i.e. se considera que están completamente llenas o completamente vacías). De este modo, el estado inicial se considera que tiene una única capa incompleta siendo inmediato el cálculo del multiplete final en función del número de electrones  $N$  en la capa  $4f$ . Sin embargo, el estado final tiene dos capas incompletas y el multiplete es complicado de calcular, pudiendo involucrar miles de niveles. La interacción más fuerte dentro de dicho multiplete final es la interacción espín-órbita sobre el hueco  $3d$ , que lo desdobra en dos partes. Como una primera aproximación estos dos estados se pueden denominar  $3d_{3/2}$  ( $M_4$ ) y  $3d_{5/2}$  ( $M_5$ ). En la aproximación dipolar, únicamente contribuyen a los espectros de absorción y XMCD aquellas transiciones, desde el multiplete fundamental al multiplete excitado, que cumplan regla de selección  $\Delta J = 0, \pm 1$ . Las transiciones a los estados desocupados  $np$  del continuo también están permitidas, aunque su sección eficaz es mucho menor comparada con la de las transiciones a los estados  $4f$ . La contribución a los espectros de las transiciones  $3d \rightarrow np$  es visible en el espectro de las tierras raras pesadas como un pequeño salto en la señal entre los umbrales  $M_5$  y  $M_4$ . Los cálculos de XMCD en esta aproximación se suelen realizar utilizando códigos basados en la física atómica [35], por lo que funcionan razonablemente bien en sistemas moleculares [2, 3] o en iones de tierra rara [85].

### 4.3. Medidas de XMCD en ErCo<sub>2</sub>

#### 4.3.1. Normalización de las señales dicroicas

En esta memoria se presentan los resultados obtenidos a partir de los experimentos de dicroísmo circular magnético en los umbrales de absorción K y L<sub>2,3</sub> de Co y M<sub>4,5</sub> de Er realizados en varias muestras de ErCo<sub>2</sub>. El objetivo de estos experimentos es estudiar la evolución con la temperatura y el campo magnético de los momentos magnéticos de Er y Co, y en concreto estudiar su comportamiento por encima y por debajo de la transición magneto-estructural que este compuesto tiene en  $T = 32$  K (a 0 T).

Los espectros de absorción de rayos X (XAS) y XMCD en los umbrales L<sub>2,3</sub> de Co y M<sub>4,5</sub> de Er han sido tomados en las líneas 4.0.1-2 de ALS en Berkeley e ID08 de ESRF en Grenoble. Los experimentos se realizaron en un rango de temperaturas de 5 a 300 K y con campo magnético aplicado entre 0.25 y 5 T. También se han realizado medidas de XAS y XMCD en los umbrales L<sub>2,3</sub> de Co en la línea UE56/2 de BESSY en Berlín. Las medidas de XAS y XMCD en el umbral K de Co han sido realizadas en la línea ID12 de ESRF en Grenoble bajo campos aplicados de 2 y 6 T y temperaturas entre 5 y 90 K. Las cuatro líneas de las distintas instalaciones de radiación de sincrotrón han sido descritas en el capítulo 1. En los experimentos se han utilizado los lingotes policristalinos ErCo<sub>2</sub>[I1], ErCo<sub>2</sub>[I2], ErCo<sub>2</sub>[I5] y ErCo<sub>2</sub>[I6].

Como se mostrará más adelante, en los experimentos realizados con rayos x blandos (750 – 1440 eV: umbrales L<sub>2,3</sub> del cobalto y M<sub>4,5</sub> del erbio), es crucial minimizar la presencia de óxidos en la superficie, y por tanto su contribución a la señal. Por tanto, en dichos experimentos se han utilizado muestras fracturadas *in-situ* en condiciones de alto vacío para obtener superficies limpias.

El método de detección utilizado en los experimentos de rayos x blandos es *total electron yield* (detección de corriente de fuga), mientras que en los experimentos en el umbral K de Co, el método de detección usado es la fluorescencia. En la figura 4.3 se muestra un esquema de un experimento de XMCD. La señal de absorción no normalizada se obtiene a partir del cociente entre la intensidad de los fotoelectrones ( $I_e$ ) o de la fluorescencia ( $I_f$ ) y la intensidad del haz incidente ( $I_0$ ) para cada polarización de la luz incidente. Para poder obtener y comparar las señales dicroicas es necesario restar el fondo debido a otros umbrales de absorción del compuesto y normalizar las señales XAS. En lo que sigue se describe el método usado en cada uno de los umbrales medidos.

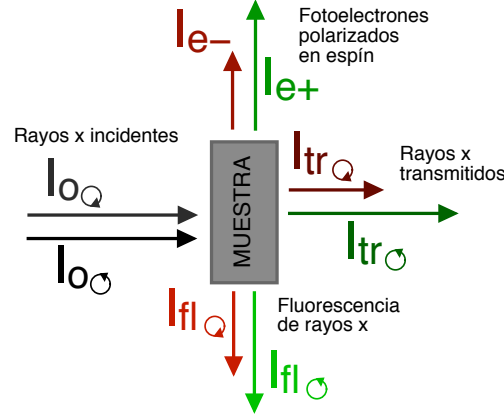


Figura 4.3: Esquema de un experimento de XMCD donde  $I_0$  es la intensidad del haz incidente,  $I_{tr}$  es la intensidad transmitida,  $I_{fl}$  es la fluorescencia y  $I_e$  la intensidad de los fotoelectrones.

### A. Umbrales $L_{2,3}$ de Co

En la figura 4.4 se puede ver un espectro de absorción en los umbrales  $L_{2,3}$  de Co en el compuesto  $\text{ErCo}_2$ . En el panel *a)* está representada la absorción (línea continua) obtenida a partir del cociente entre la intensidad incidente y la intensidad de electrones fotoemitidos por la muestra junto con el fondo, evaluado a partir del ajuste de la absorción a una constante en el rango  $\sim 760 - 770$  eV (línea discontinua). En el panel *b)* está representada la absorción, una vez restado el fondo junto con el ajuste a una constante de las medidas XAS en el rango  $\sim 810 - 820$  eV (línea discontinua), que es la constante de normalización. En el panel *c)*, se puede ver la señal normalizada, de forma que el salto después de los umbrales  $L_3$  y  $L_2$  es la unidad.

Una vez normalizadas por separado las absorciones correspondientes a las dos polarizaciones de la luz incidente ( $\mu_+$  y  $\mu_-$ ), el dicroísmo se obtiene a partir de la resta ( $\mu_- - \mu_+$ ). En la derecha de la figura 4.4 se puede ver las dos absorciones normalizadas (*d)* y *e)*) y el dicroísmo (*f)*) para dos temperaturas (23 K y 67 K) en el compuesto  $\text{ErCo}_2$ . La medida de XMCD a 23 K se corresponde con la fase ordenada, en la cual el Co se encuentra antiparalelo al campo magnético aplicado. La señal XMCD a 67 K corresponde con la fase paramagnética en la cual el Co está orientado en promedio en la dirección del campo magnético aplicado. Consecuentemente ambas señales tienen signo contrario.

A partir de estas medidas de XMCD se puede estudiar por separado el momento magnético orbital y de espín gracias a las denominadas reglas de



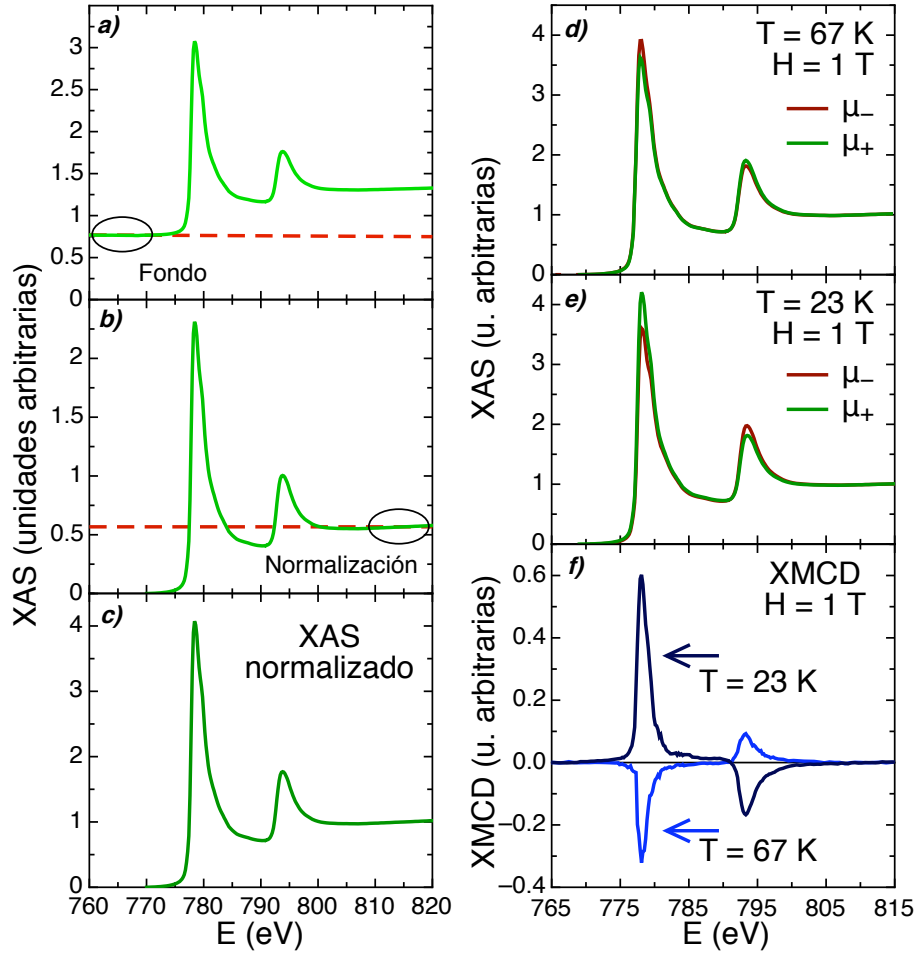


Figura 4.4: *a)* y *b)* Resta del fondo y normalización de un espectro de absorción de rayos x (ver texto). *c)* XAS normalizado en el umbral  $L_{2,3}$  de Co en  $\text{ErCo}_2$ . *d)* y *e)* XAS normalizado a 1 T medido con luz polarizada circular a derechas y a izquierdas a 23 K y 67 K respectivamente. *f)* Espectros XMCD correspondientes a las absorciones mostradas en los paneles superiores

suma, que se estudiarán en detalle en el capítulo 7. Por ahora nos centramos en el momento magnético total, que en una primera aproximación es proporcional a la amplitud de la señal dicróica.

## B. Umbrales $M_{4,5}$ de Er

Como ya se señaló en la sección 4.2, en los umbrales de absorción  $M_{4,5}$  de las tierras raras, el salto en la señal debido a las transiciones a los estados desocupados del continuo es muy pequeño comparado con las transiciones a

los estados  $4f$ . Por tanto, el uso de este salto como criterio de normalización puede originar errores grandes en la normalización y en la señal dicroica. En el caso de las medidas de absorción  $M_{4,5}$  de Er presentadas en este trabajo, una vez restado el fondo en las dos señales XAS, las señales han sido normalizadas simultáneamente de forma que el valor máximo de su suma (situado en  $\sim 1409$  eV) es la unidad y la señal XMCD se calcula restando estas señales normalizadas.

En el panel superior de la figura 4.5 se muestra la suma de las dos absorciones con distintas polarizaciones de luz incidente en el umbral  $M_5$  de Er una vez normalizada como se ha descrito anteriormente. Esta señal de absorción es esencialmente independiente de la temperatura en este compuesto. En la

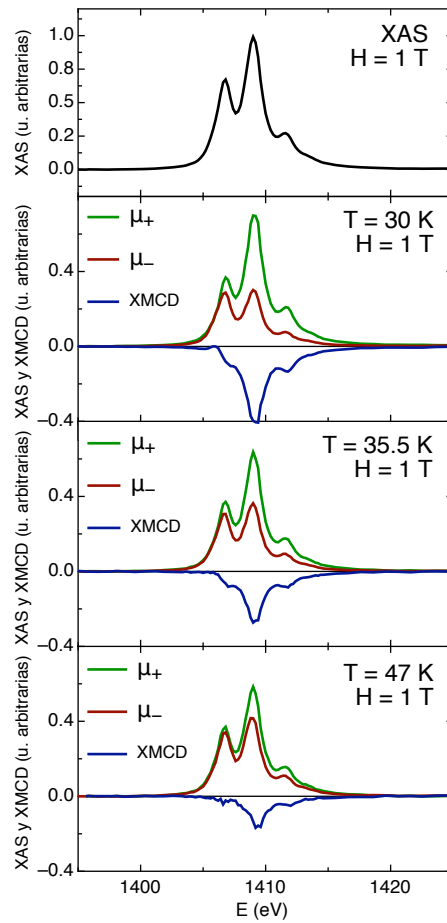


Figura 4.5: Arriba: espectro de absorción en el umbral  $M_5$  del erbio a 1 T. Tres paneles inferiores: XAS y XMCD en el umbral  $M_5$  de erbio a 1 T y 30, 35.5 y 47 K respectivamente

figura 4.5 también se muestran ejemplos de espectros XAS y XMCD en el umbral M<sub>5</sub> de Er a distintas temperaturas.

En el compuesto ErCo<sub>2</sub>, el momento magnético de Er es esencialmente constante a todas temperaturas ( $\mu_{Er} \simeq 8.8 \mu_B$ ) y mucho mayor que el de Co. De esta forma, los momentos magnéticos de Er son los responsables predominantes del magnetismo de ErCo<sub>2</sub> y para todas las temperaturas la magnetización de la subred de Er se encuentra paralela al campo magnético aplicado. Así, la señal dicroica de Er tiene el mismo signo en todo el rango de temperaturas, cambiando únicamente su intensidad debido al efecto de la temperatura. En concreto, en la figura 4.5 se puede ver como la señal M<sub>5</sub> es negativa en todas las temperaturas estudiadas disminuyendo sensiblemente su intensidad al calentar la muestra por encima de la transición ferrimagnética.

### C. Umbral K de Co

En el umbral K de Co la señal de fondo se sustrae de forma análoga a lo descrito anteriormente para las señales L<sub>2,3</sub>. Sin embargo, debido a la modulación que existe por encima del umbral de absorción, la normalización es algo más compleja de realizar. En concreto, es conveniente realizar la normalización

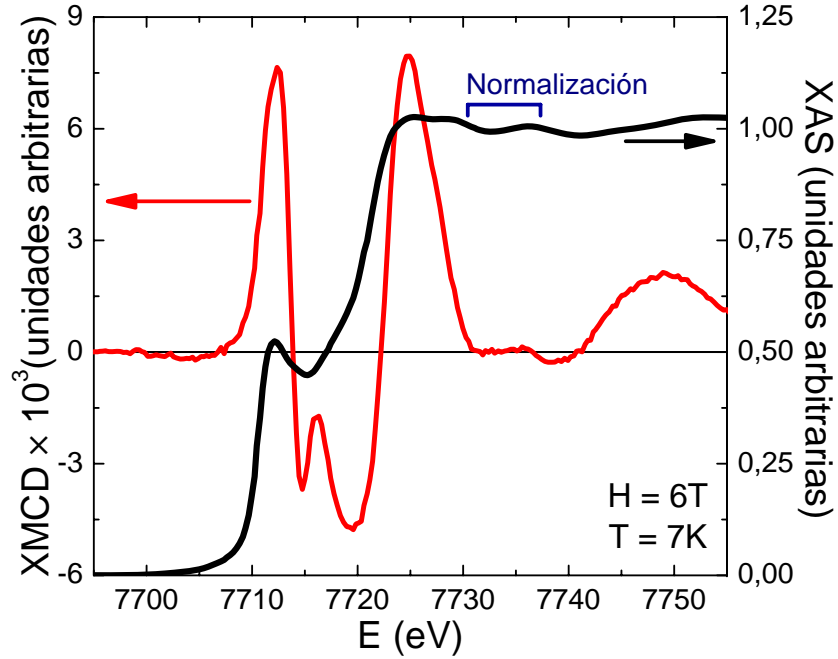


Figura 4.6: XAS y XMCD en el umbral K de Co a 6 T y 7 K.

promediando el valor de la absorción en un rango de energías en el que se ha completado una oscilación completa después del umbral. La figura 4.6 muestra un espectro de absorción una vez normalizado, junto con una señal dicroica y se indica la oscilación en la cual se ha normalizado el espectro XAS.

En la figura 4.7 se pueden ver los espectros dicroicos para campos magnéticos aplicados de 2 y 6 T a temperaturas por encima y por debajo de la transición magnética. Al contrario de lo observado en las señales XMCD en el

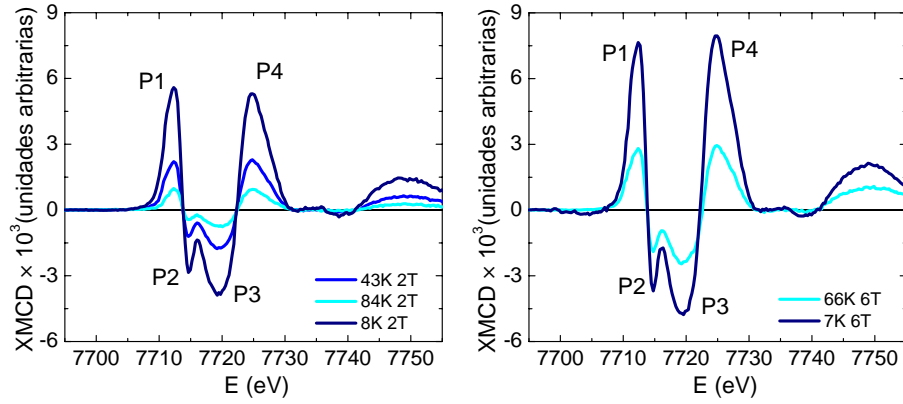


Figura 4.7: Izquierda: XMCD en el umbral K de Co a 2 T y 84, 43 y 8 K. Derecha: XMCD en el umbral K de Co a 6 T y 66 y 7 K.

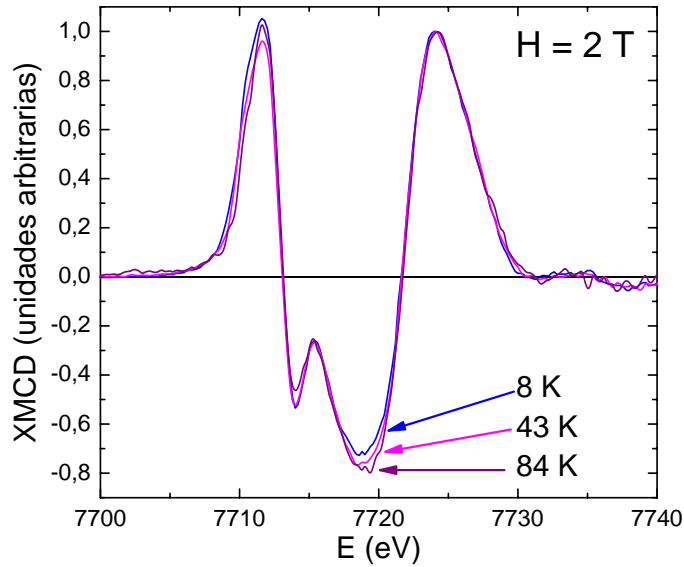


Figura 4.8: XMCD en el umbral K de Co normalizados a la altura de la señal en  $E = 7724$  eV en para las medidas a 2 T.

umbral  $L_{2,3}$  de Co, todas las señales en el umbral K de Co tienen el mismo signo y la misma forma, cambiando únicamente su intensidad. En la figura 4.8 están representadas las tres señales XMCD a 2 T, escaladas a uno de los picos, donde se ve claramente que no existen diferencias notables entre ninguna de ellas.

Está ampliamente aceptado por la comunidad científica que la señal dicroica en el umbral K de los metales de transición puede proporcionar información sobre los momentos magnéticos de dichos metales de transición, en concreto, de su momento 3d [107, 108, 165]. Estudios posteriores en compuestos intermetálicos de tierra rara han demostrado que la señal K del metal de transición puede estar también fuertemente influenciada por la tierra rara [29, 30, 112, 159]. Un reciente estudio experimental en la serie  $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$  ha mostrado que en estos compuestos la señal XMCD debida a la tierra rara domina frente a la de Co [28], en concreto, se muestra que en el pico de más alta energía (i.e. P4 en la figura 4.7) la contribución procedente de los átomos de Co es despreciable. Este trabajo está de acuerdo con nuestro resultado presentado en la figura 4.8 y justifica el hecho de que la señal XMCD en el umbral K de Co no tenga signo opuesto en fase ferrimagnética y fase paramagnética.

### 4.3.2. Magnetometría selectiva en $\text{ErCo}_2$

#### A. Efecto de los dominios de cierre en las señales dicroicas

En las figuras 4.4 y 4.5 se mostraban algunos ejemplos de las señales dicroicas en los umbrales  $L_{2,3}$  de Co y  $M_{4,5}$  de Er, en fase ordenada y en fase paramagnética. A partir de una simple inspección de dichas figuras, se puede ver cómo la relación entre las señales de la zona ferrimagnética y la paramagnética es mucho menor de lo esperado tanto en el Er como en el Co, es decir, el salto en la magnetización de las dos subredes en la transición magnetoestructural es menor de lo que se puede deducir de las medidas macroscópicas de magnetización.

Esto se puede atribuir a que a las energías correspondientes a los umbrales  $L_{2,3}$  de Co y  $M_{4,5}$  de Er, los rayos x penetran entre 0.1 y 1  $\mu\text{m}$  en la muestra. La figura 4.9 muestra la longitud de penetración en estos umbrales de absorción en  $\text{ErCo}_2$  calculada a partir las tablas “X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables”.<sup>1</sup> Se puede ver como, en este compuesto, la longitud

<sup>1</sup> Longitud de penetración en función de la energía de los fotones incidentes en  $\text{ErCo}_2$  calculada a partir de las tablas “X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables (version 2.1)”. C.T. Chantler, K. Olsen, R.A. Dragoset, J. Chang, A.R. Kishore, S.A. Kotochigova, y D.S. Zucker (2005) disponible en la web del National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/Text/cover.html>. Trabajo origi-

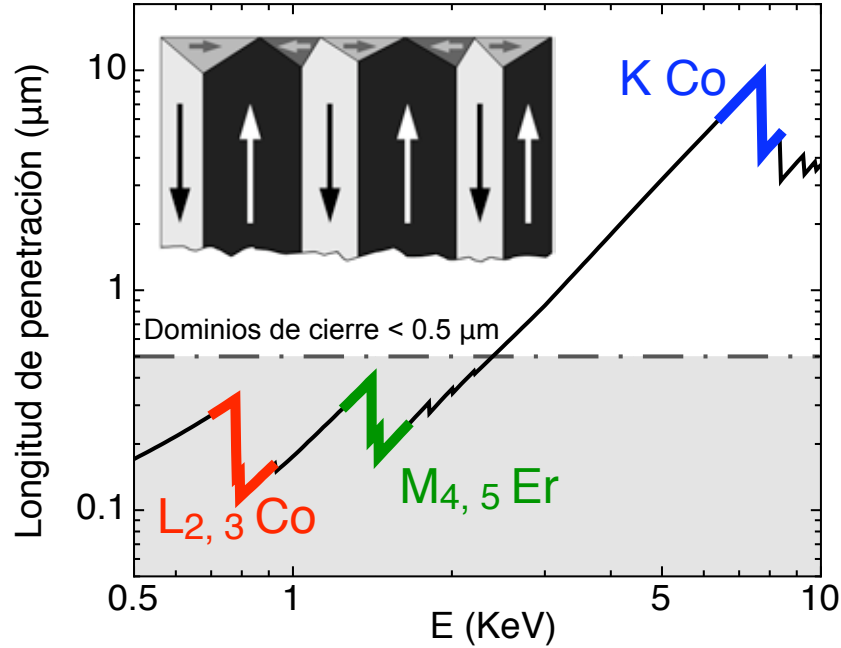


Figura 4.9: Longitud penetración en el compuesto  $\text{ErCo}_2$  en los umbrales de absorción  $L_{2,3}$  y  $K$  de  $\text{Co}$  y  $M_{4,5}$  de  $\text{Er}$  calculada a partir las tablas “X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables”(ver nota 1 a pie de página). La zona sombreada en gris indica las longitudes de penetración que son del orden del tamaño de los dominios de cierre. En la parte superior de la figura se puede observar asimismo una representación esquemática de los dominios cierre.

de penetración en estas energías ( $\gtrsim 0.1 \mu\text{m}$ ) es del orden del tamaño de los dominios de cierre ( $\lesssim 0.5 \mu\text{m}$ ).

Por tanto, en fase ordenada se está midiendo predominantemente el dicroísmo de los átomos que se encuentran en los dominios de cierre. La proyección sobre la dirección del campo aplicado del campo total que actúa en dichos átomos es menor de lo que correspondería para un campo aplicado dado y por lo tanto, la señal XMCD medida está disminuida. Por el contrario, en la zona paramagnética no hay dominios de cierre. Esto causa que el salto de las señales XMCD en  $T_c$  sea menor del que se observa en la magnetización del material masivo. Este efecto se puede ver mas claramente en el panel superior de la figura 4.10, donde se compara la magnetización del compuesto  $\text{ErCo}_2$  a 1 T medida en un magnetómetro SQUID junto con la integral escalada de las señales XMCD en el umbral  $M_4$  de  $\text{Er}$ . El salto en la señal dicroica es menor que el observado en la magnetización macroscópica.

Esta hipótesis se confirma si se observan ahora las medidas en el umbral K de Co. Es evidente a partir de la figura 4.9 que en el umbral K de Co, los fotones penetran en el material más allá de la región donde se encuentran los dominios de cierre, de forma que en esas energías las señales XAS y XMCD están dominadas por las propiedades del material masivo y no por las de los

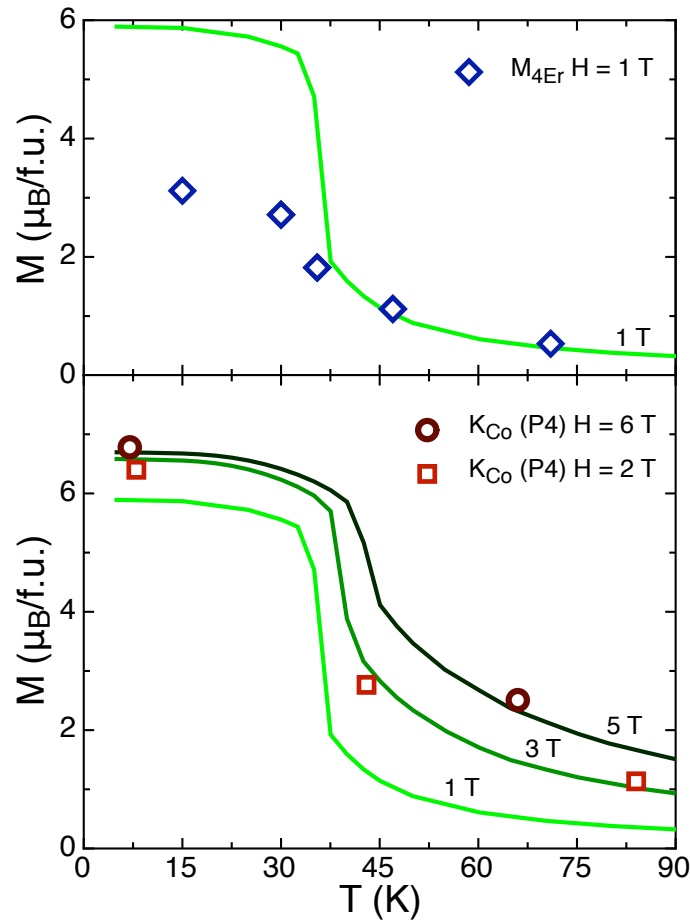


Figura 4.10: Panel superior:  $M(T)$  del compuesto  $\text{ErCo}_2$  medida en un magnetómetro SQUID con campo magnético aplicado  $H = 1$  T (línea continua) e integral de las señales XMCD en el umbral  $M_5$  de Er a  $H = 1$  T para algunas temperaturas (diamantes vacíos). El salto menor en  $T_c$  de la magnetización de Er medida mediante XMCD se debe a los dominios de cierre en la superficie y no a un fenómeno intrínseco del material masivo, como se explica en el texto. Panel inferior:  $M(T)$  medida en SQUID con campos magnéticos aplicados  $H = 1, 3$  y  $5$  T (líneas continuas) e integral de las señales XMCD en el umbral K de Co a  $H = 2$  y  $6$  T para algunas temperaturas (círculos y cuadrados vacíos). En este umbral de absorción la señal XMCD escala con salto observado en la magnetización macroscópica en la transición ferrimagnética

átomos en los dominios de cierre. En el panel inferior de la figura 4.10 se muestra las curvas  $M(T)$  del compuesto  $\text{ErCo}_2$  bajo campos aplicados de 1, 3 y 5 T, medidos en un magnetómetro SQUID junto con la intensidad del pico P4 (representado en la figura 4.7) a 2 y 6 T y las temperaturas medidas. Como es de esperar, en este caso la intensidad del pico P4 escala con la magnetización, confirmando que el salto en  $T_c$  de la magnetización medida mediante XMCD se corresponde con el salto en la magnetización macroscópica.

Por tanto, para interpretar de una forma correcta las medidas de dicroísmo en el rango de los rayos x blandos es necesario escalar los espectros de los umbrales  $L_{2,3}$  de Co y  $M_{4,5}$  de Er medidos en la fase ferrimagnética del compuesto  $\text{ErCo}_2$ . Para ello vamos a usar los valores de momento magnético del cobalto y el erbio a bajas temperaturas determinados por difracción de neutrones y la magnetización medida en SQUID.

## B. Escalado de las señales dicroicas

La magnetización de un compuesto se puede escribir, en primera aproximación, como suma de las magnetizaciones de sus subredes magnéticas, de forma que:

$$M_{\text{ErCo}_2} = m_{\text{Er}} + 2m_{\text{Co}} \quad (4.13)$$

donde  $M_{\text{ErCo}_2}$  es la magnetización del compuesto  $\text{ErCo}_2$  y  $m_{\text{Er}}$  y  $2m_{\text{Co}}$  son las magnetizaciones de las subredes de Er y Co respectivamente.

La contribución de los estados  $3d$  de Co y especialmente la contribución de los estados  $4f$  de Er son las dos contribuciones dominantes en la magnetización del compuesto, por lo que, como una primera aproximación se puede considerar que las integrales de la señal XMCD en los umbrales  $L_{2,3}$  de Co y  $M_{4,5}$  de Er son proporcionales a la magnetización de la subred de Co y Er respectivamente.

De esta forma, las integrales de la señal dicroica en fase ferrimagnética se escalan usando los valores de los momentos de Co y Er obtenidos mediante difracción de neutrones (ver capítulo 2) y en la fase paramagnética el escalado simultaneo de las integrales XMCD se realiza de forma que la suma  $m_{\text{Er}} + 2m_{\text{Co}}$  experimental reproduzca la curva de magnetización del material.

En la figura 4.11 se puede ver el resultado a 5 T de la normalización de las señales dicroicas a 5 T. Los cuadrados son la integral de la señal dicroica en el umbral  $M_5$  de Er, los círculos la integral de la señal en el umbral  $L_3$  de Co y los diamantes la suma de ambas señales, que reproduce la magnetización macroscópica a 5 T (línea continua). El signo contrario de las señales de Er y Co a baja temperatura corresponde con el acoplo ferrimagnético entre la subred del cobalto y la del erbio.



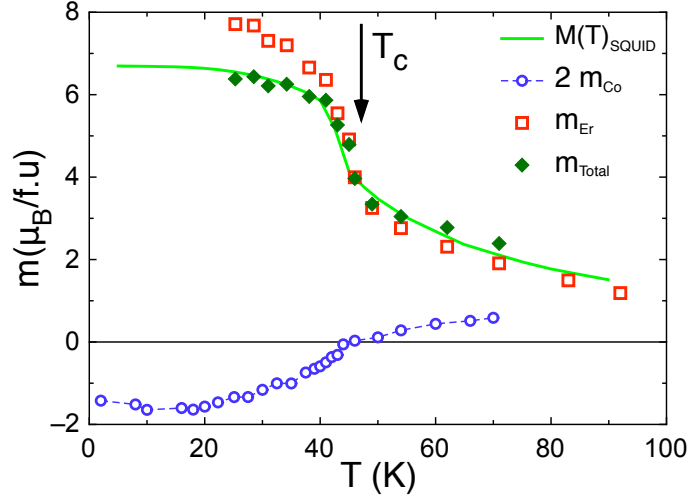


Figura 4.11: Dependencia con la temperatura de las integrales XMCD a 5 T en los umbrales  $L_3$  de Co y  $M_5$  de Er, suma de las señales para una fórmula unidad de  $\text{ErCo}_2$  y la magnetización total medida en un magnetómetro SQUID.

### C. Resultados

En la figura 4.11 se puede observar un abrupto salto tanto en la señal de Er como en la de Co en  $T_c$  (con un error en la temperatura  $\lesssim 1$  K). Por tanto, de acuerdo con medidas de difracción de neutrones en un monocristal de  $\text{ErCo}_2$  [150], las medidas de XMCD sugieren que las dos subredes se ordenan a la misma temperatura. Sin embargo, existen trabajos experimentales que indican un desacople entre las subredes. En concreto, en un reciente trabajo de Yagasaki y colaboradores [198] se puede ver como en la derivada de la resistividad eléctrica con respecto a la temperatura a 5 T hay dos picos separados en 1 K, que los autores atribuyen a las temperaturas de orden de la subred de Er y Co. Además, medidas de transporte de Nakama y colaboradores [141] también indican ese desacople. La selectividad atómica, convierte al XMCD en una de las técnicas más apropiadas para resolver este desacuerdo en la literatura dado que permite determinar por separado las temperaturas de orden de la subred de Er y de Co. No obstante, es necesario un barrido más exhaustivo en las medidas de dicroísmo cerca de la temperatura de orden para demostrar definitivamente la ausencia de un desacople en las subredes de Er y Co.

En las figuras 4.12 y 4.13 se muestran algunos ejemplos de las señales dicroicas de Er y Co una vez escaladas por debajo y por encima de la transición magneto-estructural. Como es de esperar, la señal dicroica de Er tiene el mismo signo en todo el rango de temperaturas, cambiando únicamente su intensidad

debido al efecto de la temperatura (ver figuras 4.5 y 4.12). En las medidas a 5 T, en fase ordenada la subred de Co está ordenada antiparalela al campo magnético, y a temperaturas superiores a  $T_c$  la imanación de la subred de Co es paralela al campo magnético aplicado (ver figura 4.13). Sin embargo, en las medidas de 1 T de la figura 4.13 se ve claramente como la señal dicroica no se invierte en  $T_c$ , es decir, la magnetización de la subred de Co se mantiene negativa aun en fase paramagnética. La figura 4.14 muestra espectros de dicroísmo en los umbrales  $L_{2,3}$  de Co a 1 T en fase paramagnética hasta 96 K. La señal de Co pasa por cero y cambia de signo en 60 – 62 K, casi 30 K por encima de la transición magneto-estructural del compuesto.

Se puede ver más claramente la evolución de la imanación de las subredes en la figura 4.15, donde están representados en función de la temperatura para 1 T la magnetización medida en SQUID y las señales XMCD en los umbrales  $M_{4,5}$

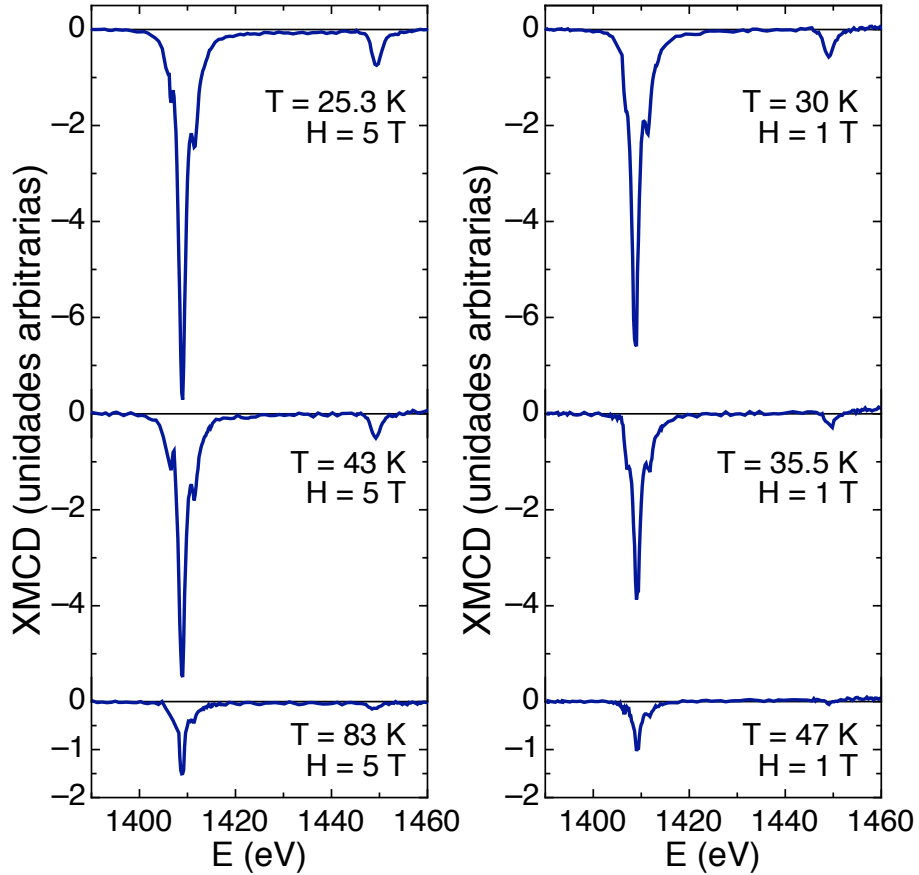


Figura 4.12: XMCD en los umbrales  $M_{4,5}$  de Er a 5 T y 1 T una vez normalizados como se describe en el texto.

de Er y  $L_{2,3}$  de Co. Los cuadrados son la integral de la señal en el umbral  $M_5$  de Er, los círculos la integral de la señal en el umbral  $L_3$  de Co y los diamantes la suma de ambas señales, que reproduce la magnetización macroscópica a 1 T (línea continua). De igual manera que en la figura 4.11 a 5 T, en la transición magneto-estructural a 1 T se puede observar un abrupto salto tanto en la señal de Er como en la de Co. Sin embargo, como se podía ver directamente en los espectros XMCD, la señal de Co se invierte a una temperatura superior,  $T_f \approx 61$  K. Además, en  $T_f$  la magnetización de la subred de Co tiene un segundo salto. La señal de Co a 1 T se puede observar en más detalle en la figura 4.16, donde se muestra también una representación de las configuraciones de los momentos magnéticos de Er y Co en función de la temperatura.

El mecanismo que causa el cambio en la dirección de la imanación de la subred de Co a una temperatura muy por encima de  $T_c$ , es complejo y

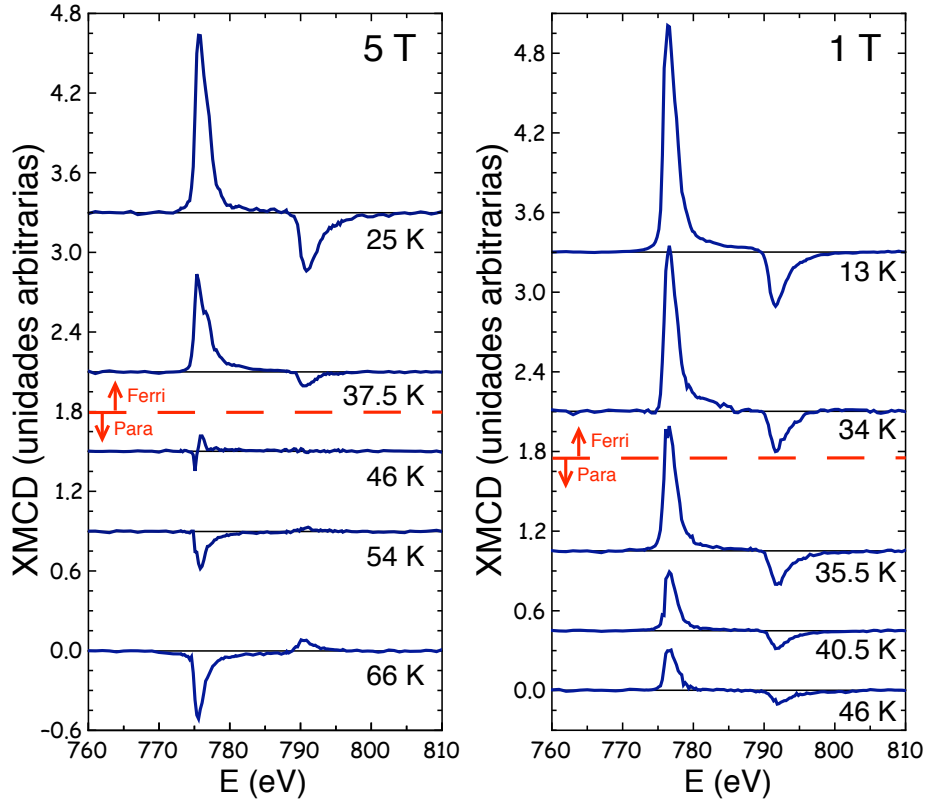


Figura 4.13: XMCD en los umbrales  $L_{2,3}$  de Co a 5 T (25 K, 37.5 K, 46 K, 54 K y 66 K) y 1 T (13 K, 34 K, 35.5 K, 40.5 K y 46 K) una vez normalizados como se describe en el texto. La línea discontinua separa los espectros XMCD tomados en fase ferrimagnética y fase paramagnética

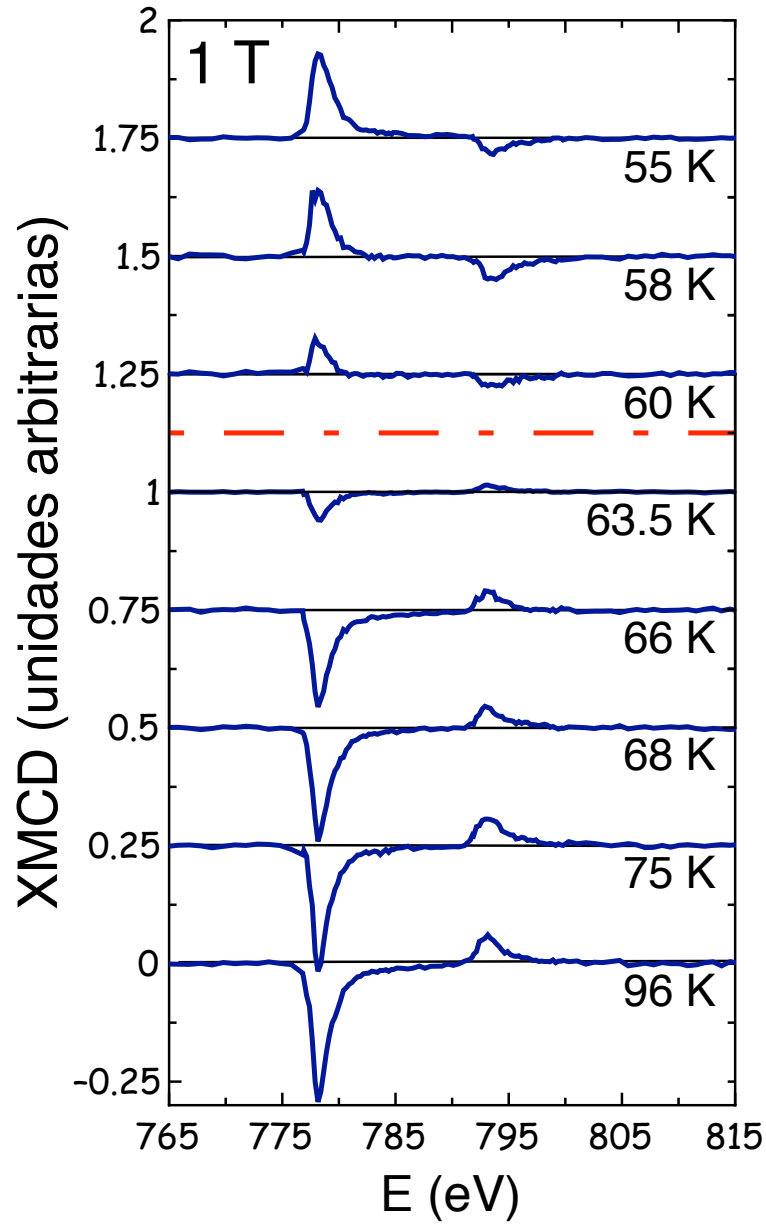


Figura 4.14: XMCD en el umbral  $L_{2,3}$  de Co entre 55 y 96 K a 1 T. La línea discontinua separa los espectros XMCD en los que la magnetización de la subred de Co es negativa ( $T < T_f$ ) y positiva ( $T > T_f$ )

constituye uno de los temas principales de esta memoria. No obstante, un primer análisis de los campos que actúan sobre los momentos de Co permite comprender la existencia de esta “*nueva*” fase paramagnética.

Sobre los momentos de Co actúan:

- el campo magnético aplicado,  $H_{\text{apl}}$ , que tiende a alinear los momentos magnéticos de Co paralelos a  $H_{\text{apl}}$
- el campo que crea la subred de Er,  $H_{\text{Er}}$ , que depende de la temperatura y tiende a alinear los momentos magnéticos de Co antiparalelos a los momentos de Er y a  $H_{\text{apl}}$
- el campo que crea la propia subred de Co,  $H_{\text{Co}}$

La magnetización de la subred de Co cambia su signo relativo con el campo magnético aplicado en función de la temperatura debido a la competición entre  $H_{\text{Er}}$  y  $H_{\text{apl}}$ . En la fase ordenada la interacción de intercambio domina y, por lo tanto, la subred del cobalto se encuentra polarizada antiparalelamente a la subred de erbio y a  $H_{\text{apl}}$ . Por otro lado a altas temperaturas, dado que la imanación de la subred de Er disminuye,  $H_{\text{apl}}$  domina y los momentos del cobalto se encuentran en promedio orientados en la dirección del campo, aunque desordenados al tratarse de la fase paramagnética. Sin embargo, en la región de temperaturas comprendidas entre 34 K y 61 K (a 1 T), aunque no existe orden de largo alcance, la interacción de intercambio domina, creando la existencia de esta “*nueva*” fase paramagnética. Aunque en este esquema no se ha tenido en cuenta  $H_{\text{Co}}$ , éste juega un papel esencial en el proceso de inversión de la magnetización de la subred de Co en  $T_f$  y su efecto se estudia en detalle en los capítulos 5, 6 y 7.

Las señales dicroicas bajo distintos campos magnético aplicados (de 0.25 a 5 T) permiten determinar la línea temperatura-campo en la cual la magnetización de la subred del cobalto es nula ( $T_f(H)$ ). La figura 4.17 muestra el diagrama de fases magnético del compuesto  $\text{ErCo}_2$  en función de la temperatura y el campo magnético aplicado obtenido a partir de las medidas de XMCD. La línea discontinua representa  $T_f(H)$  mientras que la línea continua indica la transición de fase magneto-estructural ( $T_c(H)$ ) con la conocida dependencia positiva de la derivada de  $T_c$  frente a  $H$  ( $dT_c/dH > 0$ ). En el diagrama se puede ver como  $T_c(H)$  y  $T_f(H)$  convergen a 5 T, razón por la cual en las medidas a 5 T, la temperatura en la cual la magnetización de la subred del cobalto se anula corresponde con el salto abrupto en la magnetización (figura 4.11). Por otro lado, para el campo más bajo medido (0.25 T),  $T_c$  y  $T_f$  están separadas  $\sim 40\text{K}$ .

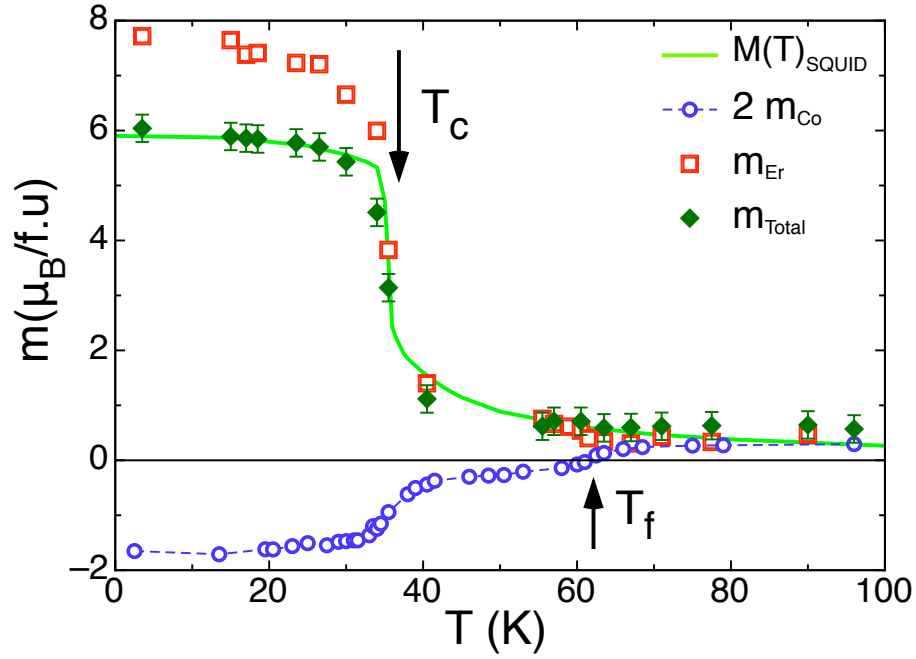


Figura 4.15: Magnetometría selectiva en  $\text{ErCo}_2$  a 1 T. Círculos y cuadrados son  $2m_{\text{Co}}$  y  $m_{\text{Er}}$  respectivamente. La línea continua es la magnetización medida en un SQUID y los diamantes son la suma  $m_{\text{Er}} + 2m_{\text{Co}}$ .

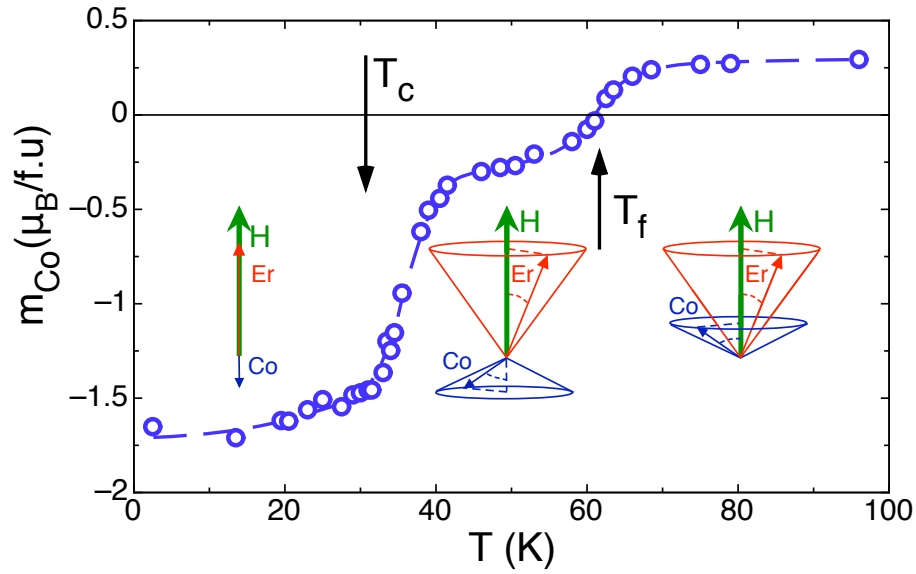


Figura 4.16: Dependencia con la temperatura de la intensidades XMCD a 1 T en el umbral  $L_3$  de Co.

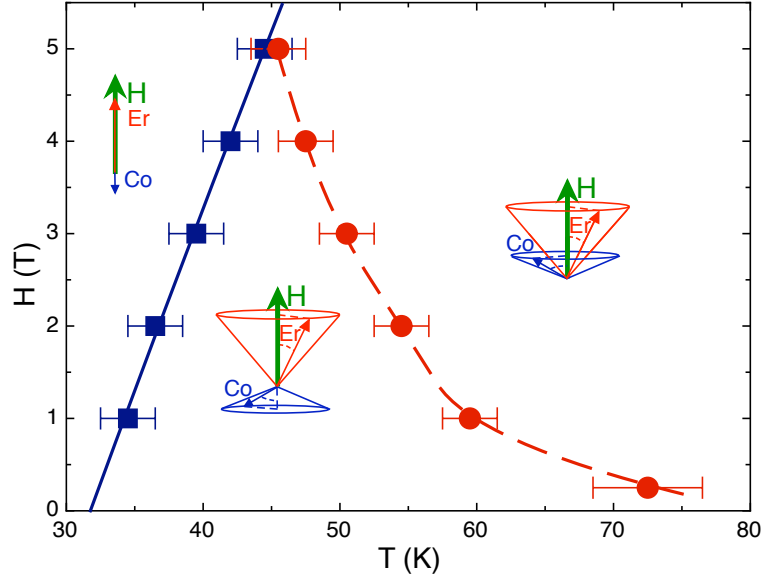


Figura 4.17: Diagrama de fases magnético del compuesto ErCo<sub>2</sub> obtenido a partir de las medidas de XMCD

#### 4.4. Susceptibilidad magnética.

Se han realizado medidas de susceptibilidad dinámica ( $\chi_{AC}(T)$ ) en todas las muestras de ErCo<sub>2</sub> disponibles con el fin de descartar la presencia de impurezas magnéticas que tengan temperaturas de orden cercana a  $T_f$ , así como para estudiar en más profundidad el origen del fenómeno que las medidas de XMCD han revelado. Como ya se mostró en capítulo 2 las medidas  $\chi_{AC}(T)$  a campo cero tanto en monocristal como en las muestras policristalinas de ErCo<sub>2</sub> manifiestan la aparición una pequeña anomalía cerca de  $T \sim 100$  K tanto en la parte real como en la imaginaria de  $\chi_{AC}(T)$  (ver figuras 2.20 y 2.23).

Las medidas de magnetización y calorimetría, entre otras, demuestran la ausencia de largo alcance por encima de  $T_c$ . Sin embargo, la presencia de un pico en la parte imaginaria de  $\chi_{AC}(T)$  en la fase paramagnética indica que existe un proceso físico con absorción de energía. En concreto, el estudio detallado de la susceptibilidad en función de la temperatura y  $\omega$  ( $\chi_{AC}(T, \omega)$ ) que será descrito en detalle en el capítulo 6 revela que la anomalía tiene su origen en un proceso de relajación magnética en la subred de Co. La figura 4.18 muestra la parte real de  $\chi_{AC}(T)$  para una de las muestras policristalinas (círculos) junto con las contribuciones de Er (línea continua) y de Co (cuadrados) cerca de  $T \sim 100$  K.

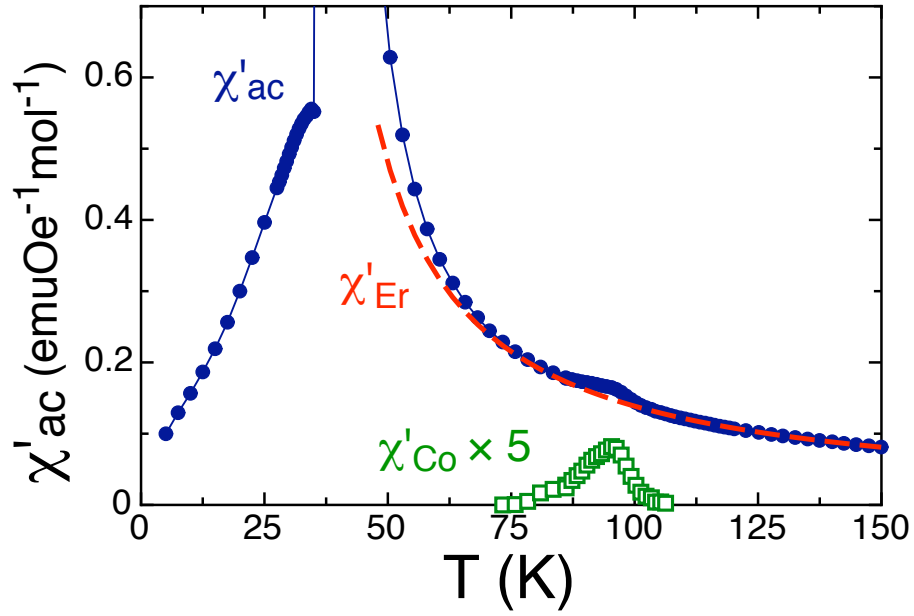


Figura 4.18: Parte real de la susceptibilidad magnética alterna en  $\text{ErCo}_2$  policristalino a 0 T (círculos). La línea continua es la contribución de Er y los cuadrados la contribución de Co en las proximidades de  $T \sim 100$  K.

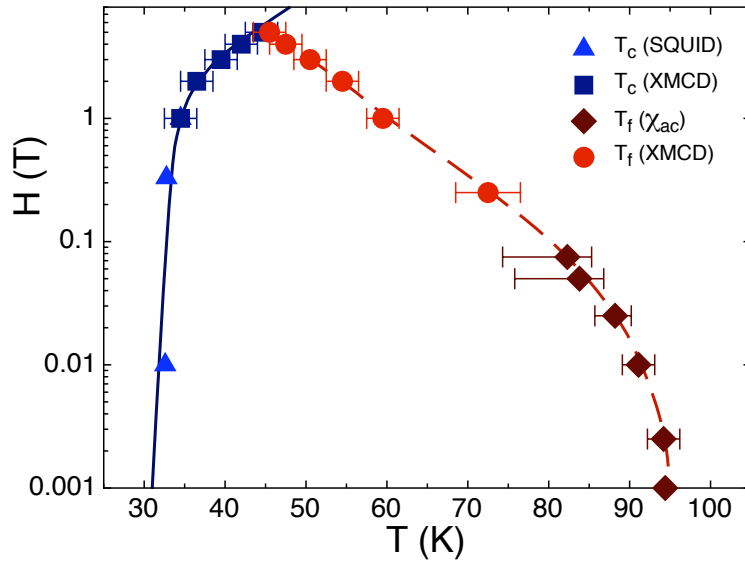


Figura 4.19: Diagrama de fases magnético del compuesto  $\text{ErCo}_2$  obtenido a partir de las medidas de XMCD y susceptibilidad dinámica.



En el monocristal de  $\text{ErCo}_2$ , las medidas de  $\chi_{AC}(T)$  (ver figura 2.23) permiten estudiar la evolución de la anomalía con el campo magnético aplicado hasta 250 Oe. La posición del máximo en la parte imaginaria de  $\chi_{AC}(T)$  está representado en la figura 4.19 junto con las líneas  $T_c(H)$  y  $T_f(H)$  obtenidas a partir de las medidas de dicroísmo. Cabe resaltar que la posición de la anomalía y  $T_f(H)$  convergen. Esto sugiere una conexión entre los dos fenómenos. En los siguientes capítulos se mostrará que dicha conexión es real y que los fenómenos observados mediante las medidas de XMCD y susceptibilidad, están conectados físicamente.

## 4.5. Conclusiones y diagrama de fases magnético de $\text{ErCo}_2$

En este capítulo se han presentado medidas de dicroísmo circular magnético en los umbrales de absorción  $L_{2,3}$  y  $K$  de  $\text{Co}$  y  $M_{4,5}$  de  $\text{Er}$  del compuesto  $\text{ErCo}_2$ . Mediante esta técnica de magnetometría selectiva tanto en el átomo como en la capa electrónica se ha estudiado la dependencia con la temperatura y el campo magnético aplicado de los momentos magnéticos de  $\text{Er}$  y  $\text{Co}$ . En concreto, el análisis de los espectros XMCD ha mostrado la existencia de una zona dentro de la fase paramagnética del diagrama de fases en la que el momento magnético neto de la subred del cobalto se encuentra antiparalelo a la dirección del campo magnético aplicado, es decir, existe una configuración antiferromagnética en la fase paramagnética. Así, en la fase termodinámicamente desordenada, se distingue una región de temperaturas y campos en la que proponemos la existencia de correlaciones de corto alcance, que serán estudiadas en detalle en el siguiente capítulo. Además, las medidas de susceptibilidad respaldan este resultado.

Es importante resaltar que este es un resultado inusitado y que tiene repercusiones importantes en la interpretación de las propiedades magnéticas de compuesto  $\text{ErCo}_2$ . En concreto, proponemos que la existencia de correlaciones de corto alcance en la fase paramagnética juega un papel importante en  $T_f$ . Esta hipótesis se apoya en trabajos anteriores en otro compuesto de esta misma serie,  $\text{TmCo}_2$ , en el que se observó, mediante difracción de neutrones polarizados, un cambio en el signo del momento magnético de  $\text{Co}$  a temperaturas muy por encima de la transición magnética [76, 78]. Por otro lado, medidas de difracción de neutrones en monocristal de  $\text{ErCo}_2$  [150] y de resistividad eléctrica dependientes de la presión en muestras policristalinas de  $\text{ErCo}_2$  [99] también sugieren la presencia de fuertes correlaciones de corto alcance a temperaturas superiores a  $T_c$ . No obstante, es necesario un estudio más detallado para confirmar y caracterizar la presencia de dichas correlaciones. En los capítulos

siguientes se discutirá el origen de este fenómeno.

La figura 4.20 muestra nuevamente el diagrama de fases magnético del compuesto obtenido a partir de las medidas magnéticas en SQUID y XMCD junto con la representación de las configuraciones de los momentos magnéticos de Er y Co en función de la temperatura. Se han incluido asimismo algunos valores representativos de  $T_c$  de la literatura [81, 84], que resaltan el buen acuerdo con nuestros resultados.

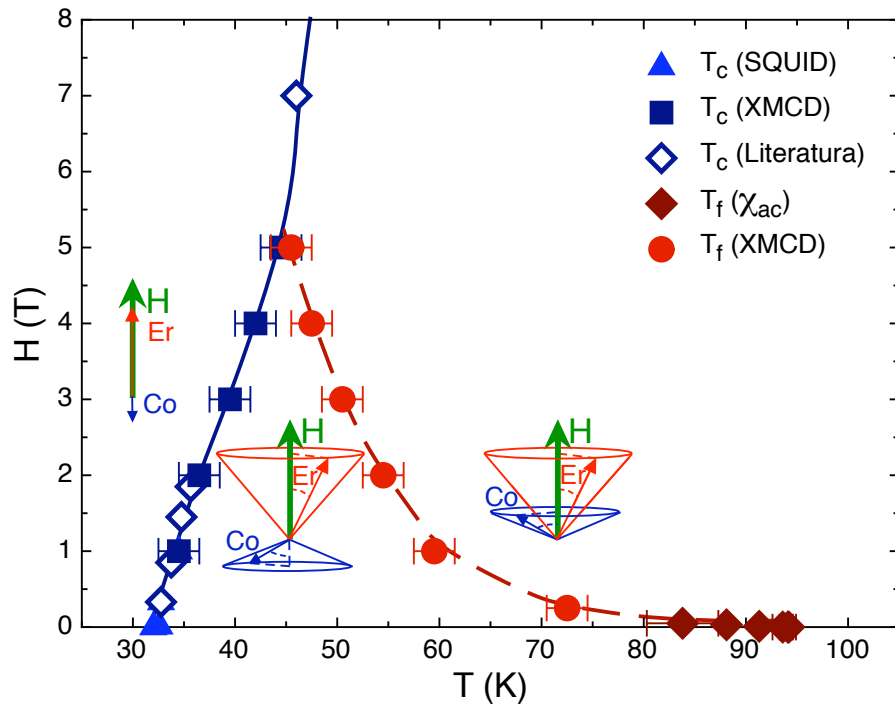


Figura 4.20: Diagrama de fases magnético del compuesto  $\text{ErCo}_2$

## Capítulo 5

# Difracción de neutrones a bajo ángulo (SANS)

### 5.1. Introducción

Como se ha visto en el capítulo 4, la existencia de estructuras ferrimagnéticas dentro de la fase paramagnética del diagrama de fases del compuesto  $\text{ErCo}_2$  (i.e. alineamiento antiparalelo entre los momentos magnéticos de Co y de Er) ha de venir acompañado de correlaciones magnéticas de corto alcance. Con el fin de demostrar la existencia de dichas correlaciones y caracterizar su comportamiento con la temperatura y el campo magnético, hemos realizado medidas de dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS) en  $\text{ErCo}_2$  en función de la temperatura y el campo magnético.

El capítulo está organizado de la siguiente manera: en la sección 5.2 se introducen algunos fundamentos de la dispersión y la difracción de neutrones (incluso a bajo ángulo) y se desarrolla la teoría clásica de Ornstein-Zernike, que utilizaremos para interpretar las medidas de SANS en  $\text{ErCo}_2$ . En la sección 5.3 se presentan y analizan dichas medidas y en la sección 5.4 se discuten los resultados obtenidos así como su relación con los resultados del capítulo 4.

### 5.2. Fundamentos teóricos

#### 5.2.1. Dispersión de neutrones

En un experimento típico de dispersión de neutrones, parte de los neutrones incidentes sobre la muestra son transmitidos, parte son absorbidos, y el resto son dispersados. La figura 5.1 muestra el esquema de un proceso de

dispersión de neutrones, donde  $E$  y  $E'$  son las energías del neutrón incidente y dispersado respectivamente,  $\hbar\mathbf{k}$  y  $\hbar\mathbf{k}'$  sus momentos y  $\mathbf{q}$  es el denominando vector de dispersión. Aplicando los principios de conservación de la energía y del momento se obtiene:

$$E' - E = \hbar\omega \equiv \text{energía transferida}$$

$$\hbar\mathbf{k}' - \hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{q} \equiv \text{momento transferido}$$

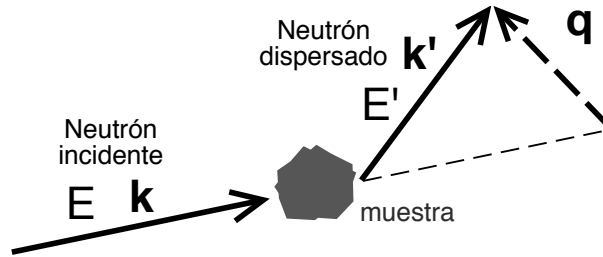


Figura 5.1: Esquema general de un experimento de dispersión neutrones.

Conocida la energía y el momento del haz incidente, el estudio del número de neutrones dispersados da información sobre  $\omega$  y  $\mathbf{q}$ , que dependen del elemento dispersor, es decir, de la muestra.

Se pueden distinguir tres tipos de experimentos de dispersión, cuyas relaciones de dispersión esquemáticas  $\omega(q)$  se muestran en la figura 5.2:

- **Dispersión elástica.** Un proceso es elástico si  $\hbar\omega = 0$  y por tanto:

$$E = E'$$

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$$

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q}$$

(línea naranja en la figura 5.2;  $\omega = 0$ )

- **Dispersión inelástica.** Si  $\hbar\omega \neq 0$  el proceso es inelástico y por tanto:

$$E \neq E'$$

$$|\mathbf{k}| \neq |\mathbf{k}'|$$

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q}$$

En los experimentos de dispersión inelástica es habitual proceder de una de estas dos formas: a energía constante (línea horizontal azul en la figura 5.2;  $\hbar\omega = \text{cte} \neq 0$ ) o a momento transferido constante (línea vertical verde en la figura 5.2;  $\mathbf{q} = \text{cte}$ )

- **Dispersión cuasielástica.** Un proceso es cuasielástico si está centrado en  $\omega = 0$  pero tiene una extensión no despreciable en la energía (línea vertical violeta en la figura 5.2;  $\omega \approx 0$ ).

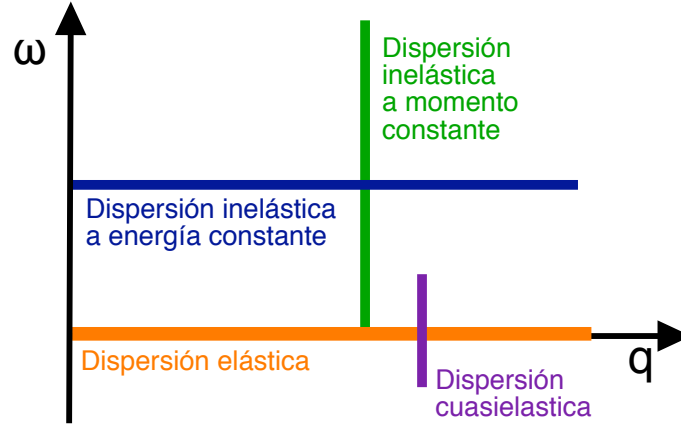


Figura 5.2: Relaciones de dispersión en los procesos de dispersión elástica, inelástica y cuasielástica descritos en el texto

En lo que sigue se va a tratar únicamente la dispersión elástica, también denominada difracción. La figura 5.3 muestra la geometría de difracción y permite deducir una expresión para el módulo del vector de dispersión,  $q$ :

$$q = |\mathbf{q}| = 2k \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (5.1)$$

donde  $\lambda = 2\pi/k$  es la longitud de onda asociada a los neutrones y  $\theta$  es el ángulo que forma el neutrón incidente con el dispersado.

Cuando el sistema estudiado es cristalino, la ley de difracción de Bragg

$$2d \sin(\theta/2) = n\lambda \quad (5.2)$$

(donde  $d$  es la distancia entre planos cristalográficos y  $n$  es un numero entero) determina aquellos ángulos  $\theta$  para los que se observa haz difractado por los planos del cristal. La ley de Bragg junto con la ecuación (5.1) relaciona la distancia  $d$  con el módulo del vector de dispersión:

$$d = 2\pi/q \quad (5.3)$$

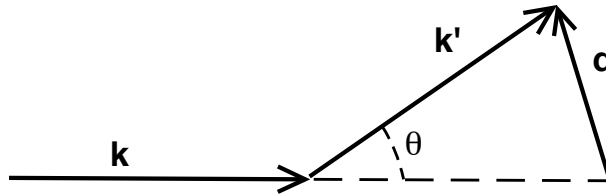


Figura 5.3: Geometría en un proceso de difracción

Por debajo del ángulo  $\theta$  mínimo para que se cumpla la condición de Bragg, la intensidad difractada proporciona información sobre el tamaño, la forma y la orientación de los distintos componentes de la muestra.

Al conjunto de técnicas dedicadas al estudio de estas estructuras se les denomina difracción a bajo ángulo o SAS. A partir de ahora nos centraremos en la difracción a bajo ángulo de neutrones o SANS. Las ecuaciones 5.1 y 5.3 son muy útiles en los experimentos de SANS ya que permiten escoger y configurar el instrumento de forma que el rango explorado de  $q$  permita ver los fenómenos esperados y además permite estimar, como una primera aproximación, un tamaño  $d$  para los objetos difractores.

### 5.2.2. Sección eficaz diferencial en la difracción de neutrones

El objetivo de cualquier experimento de SANS es medir el número de neutrones difractados por segundo en un ángulo sólido  $\Delta\Omega$ . Esta cantidad se denomina sección eficaz diferencial  $(\partial\sigma/\partial\Omega)$  y contiene toda la información sobre las propiedades de la muestra. Generalmente, la sección eficaz diferencial se calcula considerando la regla de oro de Fermi sobre los estados inicial y final del ente difractor ( $|i\rangle$  y  $|f\rangle$ ) y del neutrón ( $|\mathbf{k}\rangle$ , y  $|\mathbf{k}'\rangle$ ), de forma que:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \propto \frac{k'}{k} \sum_i \sum_f \left| \langle \mathbf{k}' f | V | \mathbf{k} i \rangle \right|^2 \quad (5.4)$$

donde  $V$  es el operador de interacción del neutrón con la muestra, que depende del tipo de proceso involucrado.

La sección eficaz tiene dos contribuciones, denominadas sección eficaz coherente  $((\partial\sigma/\partial\Omega)_{coh})$  e incoherente  $((\partial\sigma/\partial\Omega)_{inc})$ :

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} = \left( \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \right)_{coh} + \left( \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \right)_{inc} \quad (5.5)$$

La dispersión incoherente  $(\partial\sigma/\partial\Omega)_{inc}$  tiene su origen en las correlaciones entre las posiciones de un mismo elemento difractor en tiempos diferentes. Sin embargo, la dispersión coherente no sólo depende de dichas correlaciones sino también de las que existen entre las posiciones de distintos entes difractores, y es por tanto un fenómeno de interferencia.

Además, en los sistemas magnéticos, la sección eficaz diferencial tiene dos contribuciones que se superponen: una nuclear  $((\partial\sigma/\partial\Omega)_N)$  y otra magnética  $((\partial\sigma/\partial\Omega)_M)$ :

$$\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} = \left( \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \right)_N + \left( \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega} \right)_M \quad (5.6)$$

La sección eficaz diferencial nuclear proviene de la interacción nuclear entre el neutrón y los núcleos atómicos. Dado que las longitudes de onda típicas de los neutrones son mucho mayores que las dimensiones de los núcleos,  $(\partial\sigma/\partial\Omega)_N$  es isótropa. Por otro lado,  $(\partial\sigma/\partial\Omega)_M$  proviene de la interacción magnética del espín del neutrón con los electrones desapareados. Esta contribución es máxima en la dirección perpendicular al plano que forman la dirección del haz incidente con la magnetización mientras que es nula para los vectores de dispersión paralelos a la magnetización. El diferente comportamiento de  $(\partial\sigma/\partial\Omega)_N$  y  $(\partial\sigma/\partial\Omega)_M$  con el ángulo formado entre la magnetización y  $\mathbf{q}$  es en muchos casos muy conveniente, ya que permite separar las contribuciones magnética y nuclear a la sección eficaz total. Naturalmente, tanto  $(\partial\sigma/\partial\Omega)_N$  como  $(\partial\sigma/\partial\Omega)_M$  tienen a su vez una contribución coherente y otra incoherente.

Se pueden encontrar expresiones para la sección eficaz diferencia y sus distintas contribuciones en múltiples libros de texto [162].

### 5.2.3. Difracción de neutrones a bajo ángulo

Como ya se ha explicado en la sección 5.2.1, en un experimento de difracción de neutrones a bajo ángulo se mide la sección eficaz para ángulos  $\theta$  por debajo de la condición de Bragg. Una interpretación visual de la utilidad de los experimentos de bajo ángulo se puede ver en la figura 5.4. Los conjuntos de líneas paralelas representan ondas planas para la radiación incidente y difractada, todas ellas con la misma longitud de onda. Las figura 5.4 (a) y 5.4 (b) difieren únicamente en el ángulo  $\theta$  que forman la onda incidente con la dispersada, siendo  $(\theta_a > \theta_b)$ . Se puede ver como las intersecciones entre la onda incidente y difractada definen un tamaño para los objetos que pueden ser medidos, que es más grande cuanto menor es  $\theta$ . De forma que, para una longitud de onda dada, es posible determinar estructuras con un amplio rango de tamaños, únicamente cambiando el ángulo  $\theta$ .

Es frecuente realizar experimentos de difracción de neutrones a bajo ángulo para estudiar sistemas de dos fases bien diferenciadas [101, 194]. En estos casos, es frecuente interpretar las medidas mediante el denominado *modelo de dos fases*. Este modelo considera que la sección eficaz diferencial de la muestra se puede considerar igual a la suma de dos contribuciones aditivas a la sección eficaz: una correspondiente a todo el volumen de la muestra (que es frecuentemente despreciada), y la otra a la difracción debida al contraste existente entre la matriz y las partículas. Las medidas de SANS presentan distintas dependencias con  $q$  según el rango explorado. Las aproximaciones dentro del modelo de dos fases para distintos rangos de  $q$  dan información, por ejemplo, del tamaño de las partículas (ley de Guinier [97]: aproximación

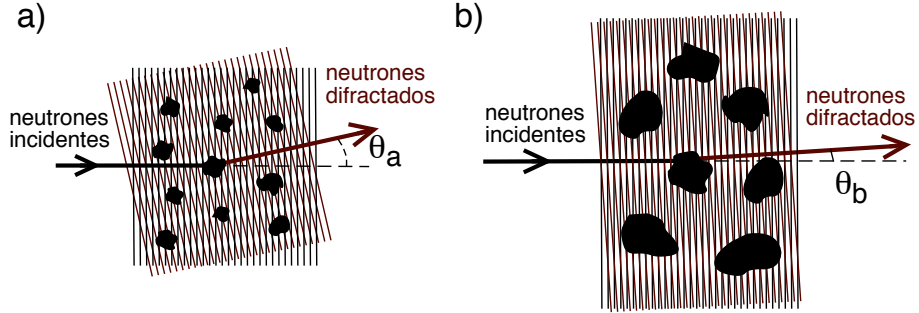


Figura 5.4: Ilustración de la interferencia entre la radiación incidente y difractada para dos ángulos  $\theta$  distintos ( $\theta_a > \theta_b$ ) y representación del tamaño de partículas que se pueden estudiar para  $\theta_a$  y  $\theta_b$ .

para  $q$  pequeño) o de su forma (ley de Porod [151]: aproximación para  $q$  alto). En la figura 5.5 se puede ver una representación de la intensidad SANS en función de  $q$ , donde se indican los rangos de  $q$  en los que se observan los picos de Bragg, la ley de Porod y la ley de Guinier.

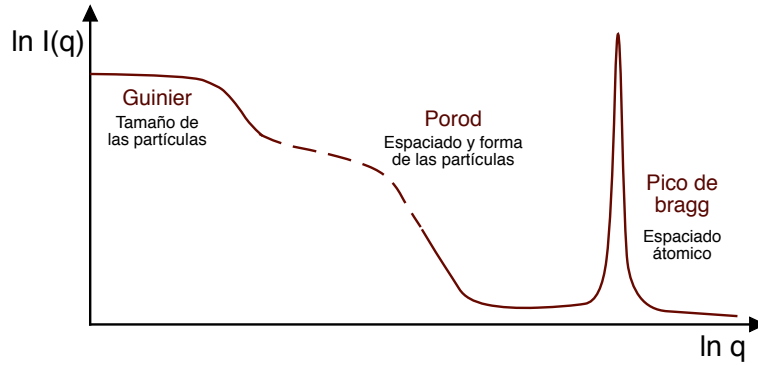


Figura 5.5: Representación de la intensidad SANS en función de  $q$ .

Por otro lado, en las proximidades de una transición de fase, se puede observar un gran incremento en la intensidad difractada a bajo ángulo, denominado opalescencia crítica. Este fenómeno fue explicado cualitativamente por primera vez por Ornstein y Zernike en 1914 [147] y ha sido observado en las proximidades del punto crítico de algunos fluidos o en las proximidades otros tipos de transiciones de fase [12, 140, 173, 176, 191] .

Como veremos más adelante, las medidas de SANS en  $\text{ErCo}_2$  que se presentan en este capítulo pueden describirse con la teoría de Ornstein y Zernike. En concreto la contribución magnética se puede ajustar a una función lorentziana, como se muestra a continuación.



### 5.2.4. Teoría de Ornstein-Zernike

En esta sección se va a presentar de modo conciso la teoría clásica de Ornstein y Zernike [147] y su relación con la intensidad de neutrones difractados a bajo ángulo. Un desarrollo completo de la teoría se puede encontrar en el libro de texto “Introduction to phase transitions and critical phenomena” de H. E. Stanley [163].

#### A. Función de correlación de pares

Consideremos un sistema de  $N$  espines en una posición  $\mathbf{r}_j$  y con momento  $m$  en un volumen macroscópico  $V$ . Sea  $n(\mathbf{r})$  la densidad de espines en un punto  $\mathbf{r}$  del sistema

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (5.7)$$

y  $n$  la densidad promedio

$$n = \langle n(\mathbf{r}) \rangle = \frac{N}{V} \quad (5.8)$$

La imanación  $M$  del sistema viene dada por la expresión:

$$M = m \langle n(\mathbf{r}) \rangle = m n \quad (5.9)$$

Definamos la función de correlación de pares  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , que evalúa las correlaciones en las fluctuaciones de la densidad respecto a la densidad promedio:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \{n(\mathbf{r}) - \langle n(\mathbf{r}) \rangle\} \{n(\mathbf{r}') - \langle n(\mathbf{r}') \rangle\} \right\rangle \quad (5.10)$$

Nos interesa relacionar esta función de correlación con la intensidad de los neutrones difractados,  $I(\mathbf{q})$ :

$$I(\mathbf{q}) = \left\langle \left| \sum_{j=1}^N a_j(\mathbf{q}) \right|^2 \right\rangle \quad (5.11)$$

donde  $a_j$  es la amplitud de difracción proveniente del espín  $j$ . Esta expresión se puede escribir de una forma más conveniente teniendo en cuenta que la difracción debida a dos espines dentro del sistema está relacionada por un factor de fase, de forma que  $a_j = a_i \exp(-i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j))$ , y por tanto:

$$I(\mathbf{q}) = |a_1(\mathbf{q})|^2 \left\langle \left| \sum_{j=1}^n e^{-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2 \right\rangle \quad (5.12)$$

En el caso de que no existiesen correlaciones entre los espines, la intensidad  $I_o(\mathbf{q})$  vendría dada por  $I_o(\mathbf{q}) = N|a_1(\mathbf{q})|^2$ , por lo que se puede escribir:

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I_o(\mathbf{q})} = N^{-1} \left\langle \left| \sum_{k,j} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)} \right| \right\rangle \quad (5.13)$$

O equivalentemente, en forma integral:

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I_o(\mathbf{q})} = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \left\langle \sum_{k,j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \right\rangle \quad (5.14)$$

Introduciendo la densidad  $n(\mathbf{r})$ , se puede ver  $I(\mathbf{q})$  está relacionada con  $G(\mathbf{r})$ :

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I_o(\mathbf{q})} = \frac{V}{N} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} G(\mathbf{r}) + \frac{V^2}{N} n^2 \delta(\mathbf{q}) \quad (5.15)$$

Se puede obtener una expresión simplificada para la ecuación (5.15) si, como es habitual, no se considera la dispersión para  $\mathbf{q} = 0$  (i.e.  $\theta = 0$  o “forward scattering”):

$$\frac{I(\mathbf{q})}{I_o(\mathbf{q})} = \frac{1}{n} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} G(\mathbf{r}) = \frac{1}{n} S(\mathbf{q}) \quad (5.16)$$

donde la función  $S(\mathbf{q})$  es la transformada de Fourier espacial de  $G(\mathbf{r})$ , denominada factor de estructura.

## B. Aproximación de Ornstein-Zernike

Para desarrollar la teoría de Ornstein-Zernike se introduce la función de correlación directa,  $C(\mathbf{r})$ , que es una función que sólo toma valores significativos a corto alcance. Su transformada de Fourier,  $\hat{C}(\mathbf{q})$  se puede desarrollar en series de Taylor en  $q = 0$ :

$$\hat{C}(q) = \hat{C}(0) + \sum_{j=0}^{\infty} \hat{c}_j q^j \quad (5.17)$$

donde los coeficientes  $\hat{c}_j$  dependen de  $n$  y de la temperatura. Para el desarrollo de la teoría, se asume que todos los coeficientes  $\hat{c}_j$  son finitos. Además únicamente los términos con  $j$  pares son distintos de cero.

Por otro lado,  $\hat{C}(q)$  está relacionada con  $S(q)$  mediante la expresión:

$$\frac{1}{n} S(q) = \frac{1}{1 - \hat{C}(q)} \quad (5.18)$$

y por tanto, la inversa:

$$\frac{n}{S(q)} = \hat{c}_2 \left\{ \frac{1 - n\hat{C}(0)}{\hat{c}_2} - nq^2 + \mathcal{O}(q^4) \right\} \equiv A^{-1} \{ (1/\xi)^2 + q^2 + \mathcal{O}(q^4) \} \quad (5.19)$$

donde  $A$  y  $\xi$  se definen a partir de la segunda igualdad y, al igual que los coeficientes  $\hat{c}_j$ , dependen de  $n$  y de la temperatura. Tanto  $A$  como  $\xi$  son parámetros fenomenológicos, dado que las funciones  $C(q)$  y  $\hat{C}(q)$  no son calculables.

Truncando la expresión para los terminos de orden  $q^4$  y mayores, tenemos que la intensidad de neutrones difractado a bajo ángulo, dentro de la aproximación de Ornstein-Zernike, es una función lorentziana:

$$\frac{1}{n} S(q) = \frac{I(q)}{I_o} \simeq \frac{A}{(1/\xi)^2 + q^2} \quad (5.20)$$

A partir de la transformada de Fourier de la ecuación (5.20) se obtiene la expresión para la función de correlación  $G(r)$ :

$$G(r) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r} \quad (5.21)$$

Es evidente de las ecuaciones (5.20) y (5.21) que  $\xi$  tiene dimensiones de longitud, y se denomina longitud de correlación. Como se ha dicho anteriormente, la longitud de correlación es un parámetro que se determina fenomenológicamente y depende tanto de la temperatura como de la densidad promedio  $n$ .

La teoría de Ornstein-Zernike desarrollada sucintamente en esta sección muestra como, al aproximarse a la transición de fase de un sistema de espines, desde la fase desordenada, las fluctuaciones de espín incrementan tanto en magnitud como en extensión espacial. Esto es debido a que en las proximidades de la transición, el alineamiento de un espín puede provocar durante un tiempo limitado el alineamiento de un cierto número de espines vecinos. Por tanto, al aproximarse a la transición desde la fase desordenada, la intensidad de neutrones difractados aumenta, la longitud de correlación  $\xi$  se incrementa hasta hacerse infinita y la función de correlación de pares se aproxima a  $G(r) \sim r^{-1}$ , que es la correspondiente a la situación de orden de largo alcance.

### 5.3. Medidas de SANS en ErCo<sub>2</sub>

Una vez introducida la teoría para la difracción de neutrones a bajo ángulo vamos a aplicarla al estudio del compuesto ErCo<sub>2</sub>. Los resultados mostrados en el capítulo 4 sugieren la existencia de correlaciones de corto alcance en la fase paramagnética de ErCo<sub>2</sub>. Con el fin de confirmar dicha hipótesis se

han realizado experimentos de difracción de neutrones a bajo ángulo. Se han tomado medidas de SANS en una muestra policristalina de  $\text{ErCo}_2$  ( $\text{ErCo}_2$ [I5]) a temperaturas entre 5 y 300 K y campos magnéticos aplicados entre 0 y 7 T.

Las medidas han sido realizadas en el difractómetro D16 del Instituto Laue Langevin descrito en el capítulo 1. En la figura 5.6 se muestra un esquema de la configuración usada en el experimento: el detector se situó formando un ángulo  $\gamma = 6.23^\circ$  con la perpendicular al haz de neutrones y la longitud de onda de los neutrones usada es la estándar del instrumento  $\lambda = 4.54 \text{ \AA}$ . El criostato utilizado aloja un imán superconductor con campo magnético vertical. En esta configuración la contribución magnética es máxima en la horizontal del detector (ya que la contribución magnética es nula para los vectores de dispersión paralelos a la magnetización) y es posible explorar el rango  $q \approx 0.1 - 0.35 \text{ \AA}^{-1}$  sin mover el detector.

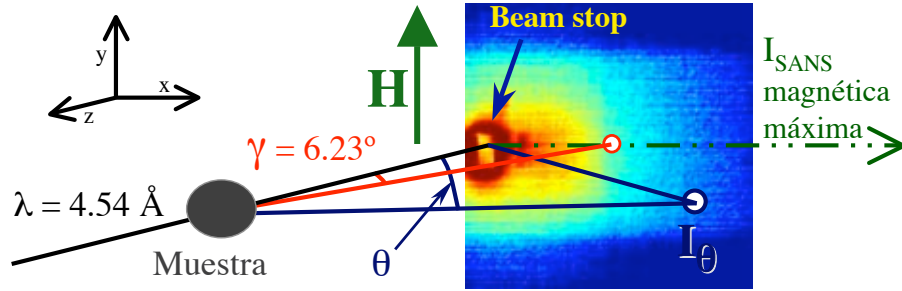


Figura 5.6: Representación esquemática del experimento de SANS.  $\lambda$  es la longitud de onda de los neutrones incidentes,  $\gamma$  es el ángulo que forma el detector con la perpendicular al haz de neutrones,  $\theta$  es el ángulo que forman el neutrón incidente con el dispersado y  $H$  el campo magnético aplicado.

En este tipo de experimento es importante evitar los efectos de la microestructura de la muestra en la señal SANS. En concreto, la superficie de un lingote de muestra o el volumen entre granos para muestras en polvo pueden tener una contribución en la difracción a bajo ángulo. Para los experimentos de SANS que se describen en este capítulo se han utilizado láminas de 1 mm de espesor cortadas por electroerosión a partir del lingote. Este método de corte<sup>1</sup> minimiza la creación de microestructura en la superficie de la muestra. En el capítulo 2 (figura 2.13) se puede ver una imagen de la superficie de la muestra tomada por SEM y en la figura 5.7 se puede ver una fotografía de la muestra y el porta-muestras de aluminio.

<sup>1</sup>La técnica de corte por electroerosión consiste en la fusión local de la muestra al producirse una descarga eléctrica entre ésta y un electrodo de cobre, ambas sumergidas en un líquido dieléctrico.

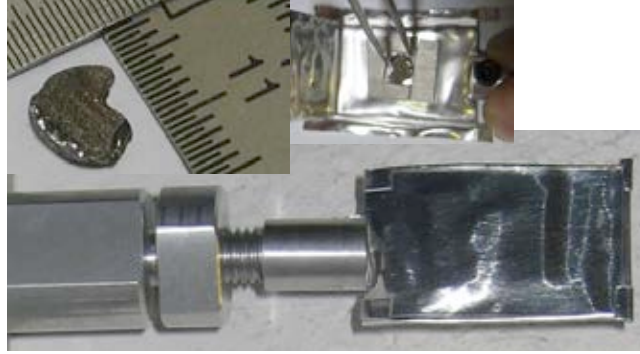


Figura 5.7: Arriba: Muestra de  $\text{ErCo}_2$  utilizada en los experimentos de SANS dentro y fuera del porta-muestras. Abajo: Porta-muestras de aluminio.

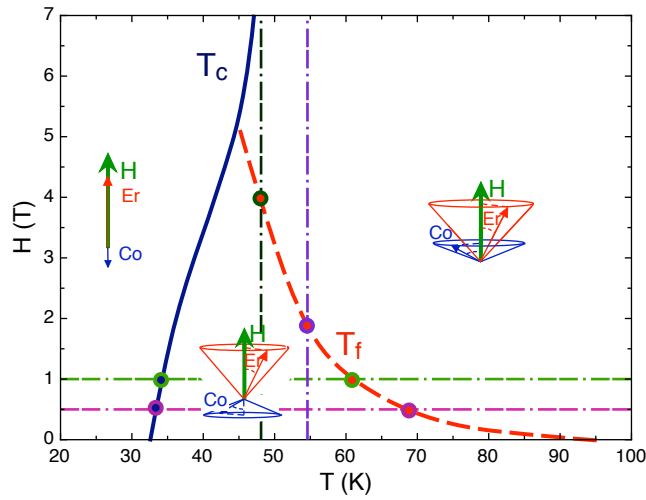


Figura 5.8: Diagrama de fases magnético del compuesto  $\text{ErCo}_2$ . Las líneas rectas discontinuas representan los barridos en temperatura y campo realizados en las medidas de SANS.

### 5.3.1. Reducción de datos

Las medidas en la muestra  $\text{ErCo}_2$  [I5] se han realizado en dos barridos en temperatura, manteniendo el campo magnético constante a 1 y 0.5 T y dos barridos en campo magnético aplicado, manteniendo la temperatura constante a 48.1 y 54.6 K. La figura 5.8 esquematiza dichos barridos sobre el diagrama de fases magnético de  $\text{ErCo}_2$  obtenido a partir de las medidas de XMCD y  $\chi_{AC}(T)$  (ver capítulo 4).

Los diagramas de difracción bidimensionales obtenidos han sido tratados con el programa GRASP (Graphical Reduction and Analysis SANS Program)

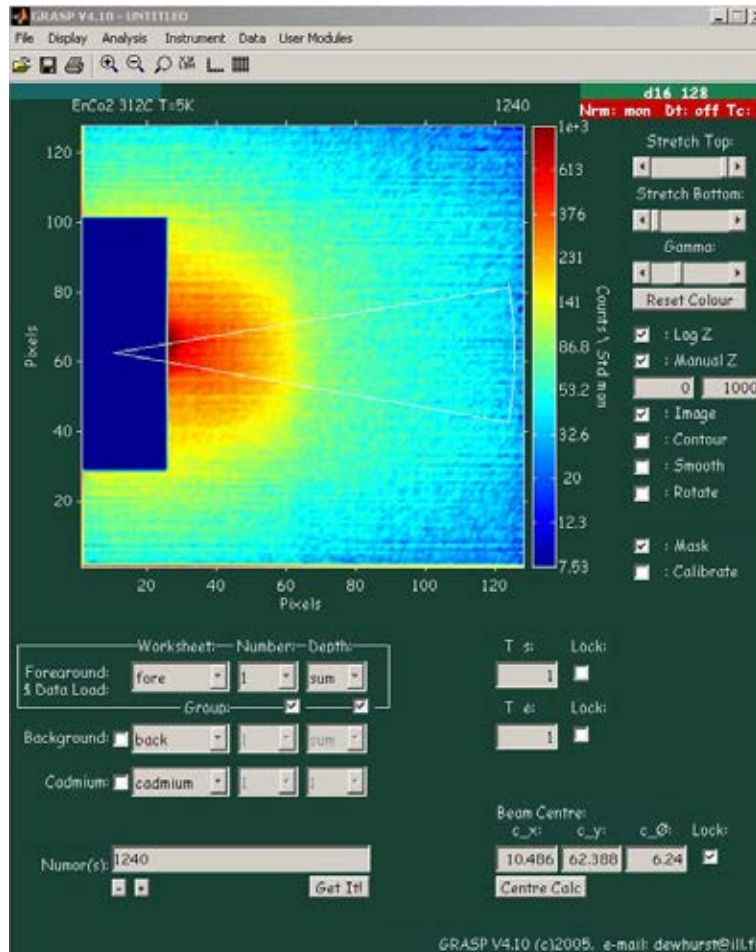


Figura 5.9: Pantalla principal del programa GRASP.

[42]. GRASP es una aplicación de Matlab<sup>TM</sup> diseñada para la inspección, análisis y reducción de datos de difracción de bajo ángulo y proporciona la intensidad difractada  $I(q)$  a partir de los diagramas bidimensionales. La figura 5.9 muestra la pantalla principal del programa y un difractograma bidimensional del compuesto  $\text{ErCo}_2$ . El programa permite descartar para el posterior tratamiento de los datos las celdas del detector en las que la intensidad de neutrones difractados está contaminada por el haz directo (rectángulo azul en la figura 5.9) o que se encuentran en una zona de sombra debido al criostato. Para calcular  $I(q)$ , GRASP permite definir distintas zonas de integración así como el número de celdas adyacente a integrar para cada valor de  $q$ .

En los datos presentados en este capítulo los difractogramas se han integrado en un sector circular de  $20^\circ$  con origen en el centro del haz de neutrones

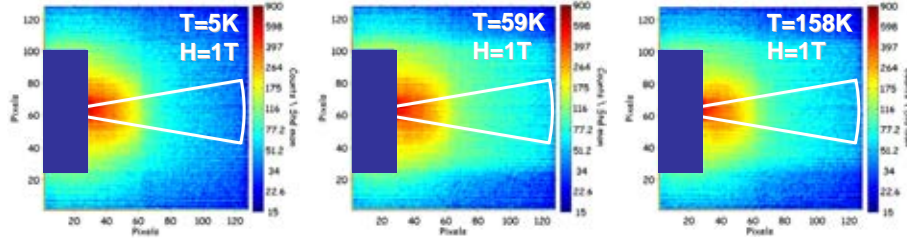


Figura 5.10: Difractogramas tomados por el detector bidimensional a 1 T a  $T = 5, 59$  y  $158$  K en ErCo<sub>2</sub>. La línea blanca delimita el sector dentro del cual se realiza la integración para obtener la curva  $I(q)$  y el rectángulo azul indica las celdas descartadas.

y perpendicular al campo magnético aplicado. En la figura 5.10 se pueden ver difractogramas tomados por el detector bidimensional a 1 T y a las temperaturas correspondientes a tres puntos distintos del diagrama de fases magnético de ErCo<sub>2</sub>. La línea blanca delimita el sector dentro del cual se ha realizado la integración y el rectángulo azul indica las celdas del detector descartadas. Las zonas superior e inferior del detector están fuertemente influenciadas por la sombra creada por el criostato, pero no se han tenido en cuenta ya que no se encuentran en la zona de integración.

En un experimento de SANS, la intensidad de neutrones que llega al detector en ángulo sólido  $\Delta\Omega$  se puede escribir en función de la sección eficaz  $\partial\sigma/\partial\Omega(q)$  como:

$$I(\theta) = I_0 \Delta\Omega \eta t_M V \frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}(q) \quad (5.22)$$

donde  $I_0$  es el flujo de neutrones incidente,  $\eta$  es la eficiencia del detector (que se determina realizando una medida de SANS de agua o vanadio),  $t_M$  es la transmisión de la muestra y  $V$  el volumen de muestra iluminada. Además, la medida puede tener contribuciones de la dispersión de neutrones debida al criostato y el portamuestras utilizado o del fondo de neutrones. Estas contribuciones se determinan midiendo la difracción a bajo ángulo del criostato con el portamuestras vacío y con una muestra de cadmio respectivamente. La transmisión de la muestra se puede determinar a partir de las medidas de transmisión ( $\theta = 0$ ) del criostato con el portamuestras vacío ( $t_v$ ), con una muestra de cadmio ( $t_{Cd}$ ) y con la muestra ( $t_m$ ), de forma que  $t_M = (t_m - t_{Cd})/(t_v - t_m)$ . Un tratamiento completo de las medidas de SANS, incluyendo la eficiencia del detector, las transmisiones, el fondo y la contribución del criostato y el portamuestras proporciona valores absolutos de la intensidad difractada por la muestra.

El objetivo del trabajo presentado en este capítulo es explorar la existencia de correlaciones de corto alcance en el compuesto ErCo<sub>2</sub> y estudiar su evolución

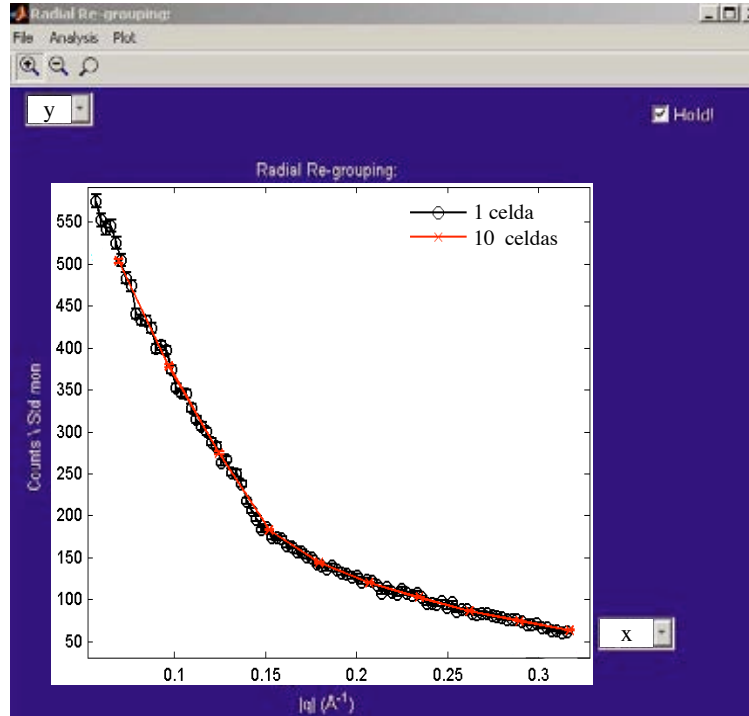


Figura 5.11: Ventana del programa GRASP, en la que se puede ver el resultado de la integración de los difractogramas bidimensionales.

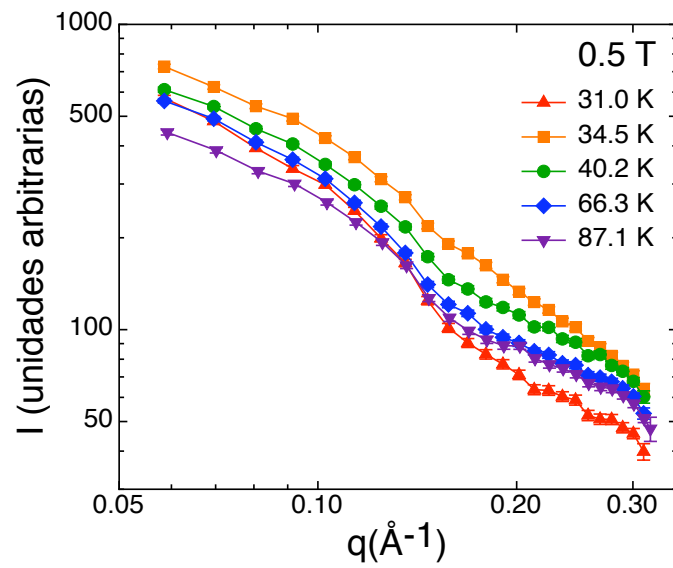


Figura 5.12: SANS en función de  $q$  obtenidos bajo  $H = 0.5$  T y  $T = 31.0, 34.5, 40.2, 66.3$  y  $87.1$  K.



con la temperatura y el campo magnético aplicado. Por lo tanto, únicamente se han utilizado medidas relativas de la intensidad sin corregir la señal como se acaba de describir, de forma que el error absoluto en la determinación de parámetros cuantitativos es mayor que el error relativo al variar el campo magnético aplicado y la temperatura.

La figura 5.11 muestra otra de las ventanas del programa GRASP junto con dos curvas  $I(q)$ , obtenidas a partir de las integrales de los diagramas bidimensionales tomando 1 y 10 celdas para cada valor de  $q$  (paso de integración igual a 1 y 10 celdas respectivamente). Se puede comprobar que ambas curvas coinciden. En lo que sigue se presentarán curvas  $I(q)$  con un paso de 4 celdas, compromiso entre el error en la intensidad y el número de puntos en la curva. Sin embargo, todos los ajustes han sido realizados para varios valores del paso con el fin de comprobar la robustez de los resultados.

En la figura 5.12 se pueden ver ejemplos ilustrativos de la señal integrada en función de  $q$  para  $H = 0.5$  T a distintas temperaturas. Para temperaturas por encima de  $T_c$  la intensidad de la señal disminuye en todo el rango de  $q$ . No se puede establecer una relación entre las señales en fase paramagnética y ferrimagnética del compuesto debido a que la estructura cristalográfica cambia en la transición de orden. En las proximidades de  $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ , aparece un hombro en todas las señales, incluidas aquellas medidas sin muestra ni portamuestras, por lo que su origen está en el instrumento.

### 5.3.2. Intensidad SANS en función de la temperatura

Como una primera aproximación al análisis de los datos, se puede estudiar la intensidad difractada por la muestra en función de la temperatura,  $I(T)$ , o el campo magnético,  $I(H)$ , a distintos valores de  $q$ , obtenida a partir de la señal integrada en función de  $q$ . Este tipo de representación permite estudiar, sin asumir ningún tipo de modelo, el comportamiento de la dispersión de neutrones a bajo ángulo tanto en función de la temperatura como del campo magnético aplicado. Las figuras 5.13 y 5.14 muestran curvas  $I(T)$  para distintos valores de  $q$  a 0.5 y 1 T respectivamente. En cada curva de  $q$  constante ha sido restado el valor de la intensidad para la mayor temperatura medida (155 K para las medidas a 0.5 T y 275 K para las medidas a 1 T). En las figuras se pueden distinguir tres zonas, relacionadas con  $T_f$  ( $\simeq 70$  K para 0.5 T y  $\simeq 61$  K para 1 T),  $T_c$  ( $\simeq 33$  K para 0.5 T y  $\simeq 34$  K para 1 T) y la fase ferrimagnética:

- $T \gtrsim T_f$ : en la zona paramagnética, al acercarse a  $T_f$  disminuyendo la temperatura, se puede observar un incremento gradual de la intensidad que, a falta de un modelo, apoya la hipótesis de la creación de agregados magnéticos a temperaturas muy por encima de la temperatura de

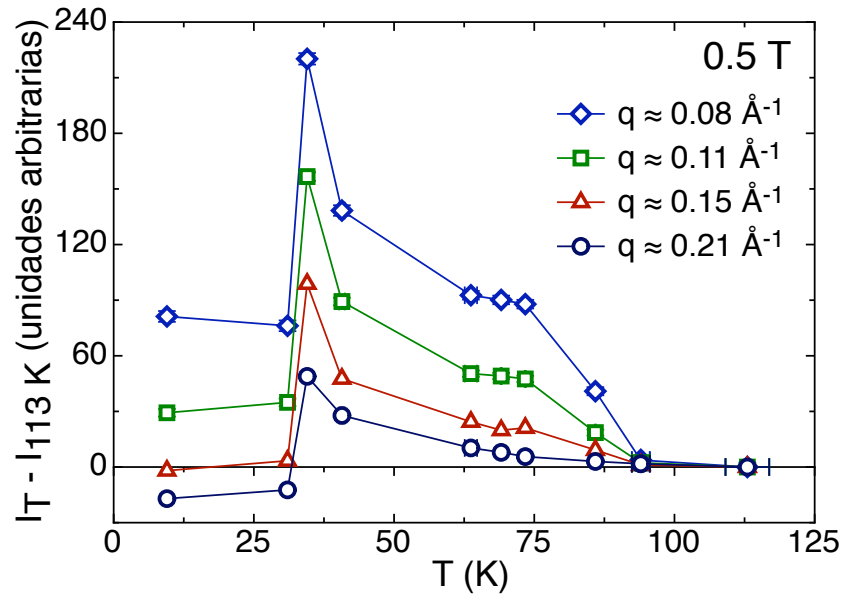


Figura 5.13:  $I(T)$  para distintos valores de  $q$  a 0.5 T. En cada curva de  $q$  constante ha sido restado el valor de la intensidad a 113 K

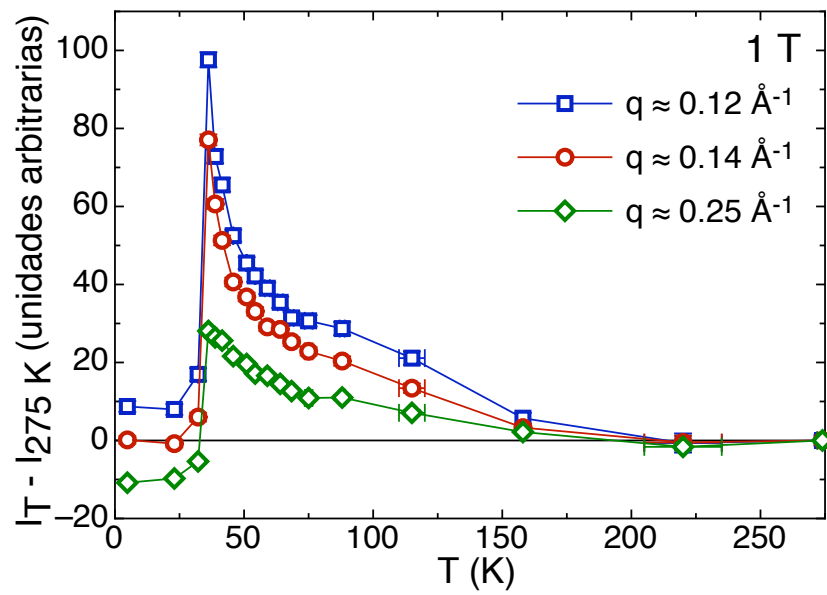


Figura 5.14:  $I(T)$  para distintos valores de  $q$  a 1 T. En cada curva de  $q$  constante ha sido restado el valor de la intensidad a 275 K

la transición magneto-estructural. De hecho, para los valores de  $q$  más pequeños, el incremento en la intensidad difractada empieza a temperaturas hasta cuatro veces  $T_c$ .

- $T_f \geq T \gtrsim T_c$ : justo por encima de la transición ferrimagnética se produce un fuerte incremento de la intensidad SANS en todo el rango de  $q$  explorado, que indica el establecimiento de orden a largo alcance a partir del crecimiento de pequeños agregados ordenados.
- $T < T_c$ : como ya se ha presentado en la figura 5.12, la intensidad difractada en la zona ferrimagnética tiene una dependencia con  $q$  distinta que en fase paramagnética debido al cambio de estructura cristalográfica que sufre el compuesto en la transición de orden. Este cambio estructural no tiene relevancia en el análisis de datos que se presenta a continuación dado que, en la fase termodinámicamente ordenada, la longitud de correlación es infinita.

### 5.3.3. Análisis de las curvas $I(q)$

#### A. Contribuciones a la intensidad SANS

Para determinar la longitud de correlación del ente dispersor de neutrones a bajo ángulo es necesario identificar y aislar las distintas contribuciones a la intensidad dispersada. En el rango de  $q$  explorado hay dos contribuciones principales a la intensidad SANS: la contribución magnética, que proviene de la dispersión coherente producida por las estructuras magnéticas de tamaños entre  $2\text{\AA}$  y unos pocos nanómetros y la contribución debida a la dispersión nuclear incoherente. En un compuesto, dentro de una misma fase cristalográfica, esta última contribución es esencialmente independiente de la temperatura y el campo magnético aplicado, por lo que se puede estimar a partir de las medidas de SANS obtenidas a alta temperatura, muy por encima de  $T_f$ . De esta forma se obtiene un fondo que se resta a la intensidad SANS total. El resultado corresponde esencialmente a la contribución magnética y depende fuertemente de la temperatura y el campo magnético aplicado (i.e. del punto del diagrama de fases magnético en el que se toma la medida de SANS).

La medida de SANS a más alta temperatura disponible en este tratamiento es la realizada a 1 T y 275 K. En este punto del diagrama de fases, el compuesto  $\text{ErCo}_2$  se encuentra en fase paramagnética y no se espera ninguna contribución magnética a la intensidad SANS. Por tanto, se ha tomado dicha medida de difracción como fondo no magnético a restar al resto de difractogramas tomados a más bajas temperaturas. En la figura 5.15 se muestra la contribución magnética a las curvas  $I(q)$  a 1 T para algunas temperaturas por

encima de la transición magnética. De la misma forma que en las figuras anteriores, en la figura 5.15 se aprecia una disminución de la intensidad SANS al aumentar la temperatura. Cabe recordar que debido al cambio estructural que este compuesto tiene en  $T_c$  no es posible obtener la contribución magnética a la intensidad de neutrones difractados en fase ferrimagnética a partir de la substracción de la curva  $I(q)$  de alta temperatura.

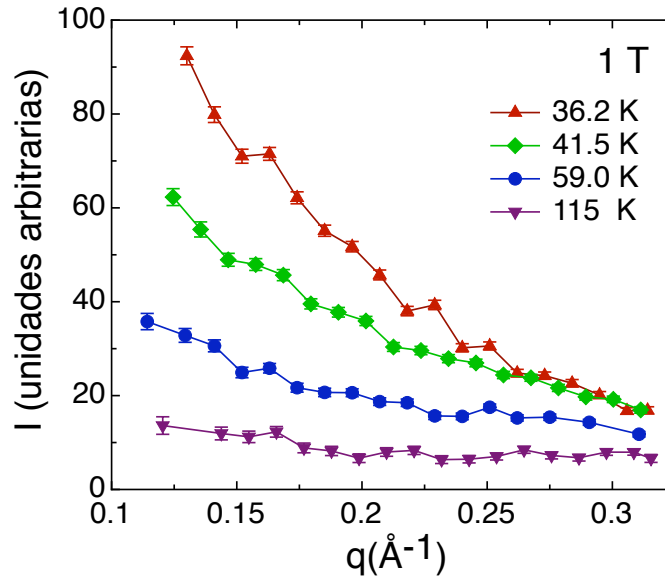


Figura 5.15: Dependencia con la temperatura de la contribución magnética a  $I(q)$  por encima de la transición magneto-estructural del compuesto  $\text{ErCo}_2$

## B. Contribucion magnética y modelo de Ornstein-Zernike

Una vez aislada la contribución magnética es necesario identificar un modelo que explique las variaciones con la temperatura en la intensidad difractada mostradas en las figuras 5.12 - 5.15 y que permita determinar parámetros cuantitativos.

Como ya se ha visto en la sección 5.1, el primer modelo cualitativo que explica el brusco incremento de la intensidad difractada para bajos ángulos fue descrito en 1914 por Ornstein y Zernike [147]. Este modelo y posteriores modificaciones han sido usados en los últimos años en numerosos sistemas magnéticos para obtener la longitud de correlación [93, 94, 126, 155, 173, 179].

El modelo de Ornstein-Zernike aplicado a un sistema magnético establece que en las proximidades de una transición de fase las correlaciones magnéticas

son tales que:

$$\langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(r) \rangle \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r} \quad (5.23)$$

y que la intensidad dispersada a bajo ángulo se puede representar por una función lorentziana

$$I(q) = \frac{I_0}{(1/\xi)^2 + q^2} \quad (5.24)$$

De esta forma, una representación de la inversa de la contribución magnética a la intensidad dispersada frente al cuadrado de  $q$  debería ajustarse a una línea recta. En la figura 5.16 se encuentra representada la inversa de la contribución magnética a la intensidad dispersada frente al cuadrado de  $q$  a 1 T para cuatro de las temperaturas medidas dentro de la zona paramagnética. Se puede observar como en todas ellas los datos pueden ajustarse a una línea recta en todo el rango de  $q$  medido, por lo que el modelo de Ornstein-Zernike puede considerarse válido para describir la fenomenología observada en este sistema.

Por tanto, la contribución magnética de todas las curvas  $I(q)$  en fase paramagnética ha sido ajustada siguiendo dicho modelo para determinar la longitud de correlación. En la figura 5.17 se pueden ver ejemplos ilustrativos de los ajustes a funciones lorentzianas.

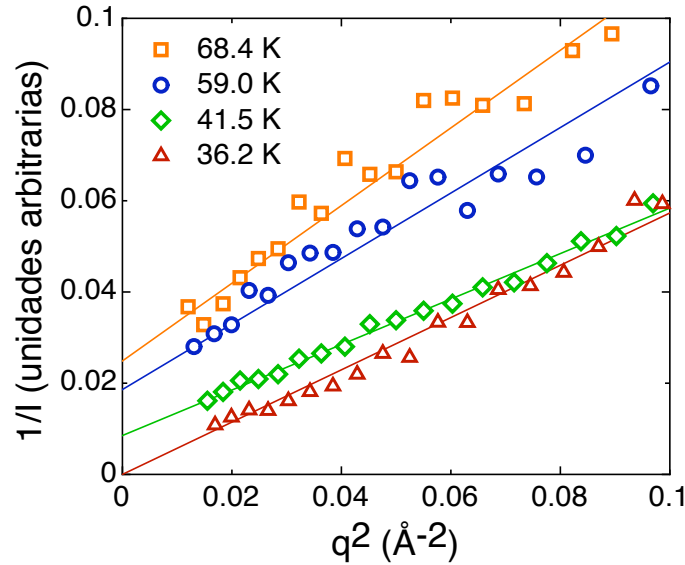


Figura 5.16: Inversa de la contribución magnética a la señal SANS frente a  $q^2$  en el compuesto ErCo<sub>2</sub> a 1 T y 36.2, 41.2, 59.0 y 68.4 K

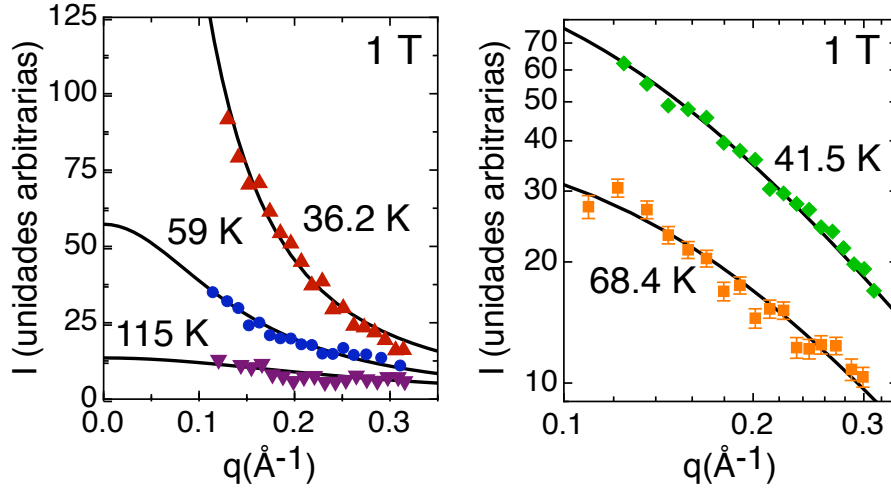


Figura 5.17: Ajustes a funciones lorentzianas de la contribución SANS magnética en el compuesto  $\text{ErCo}_2$  a 1 T y 36.2, 59 y 115 K en escala lineal (izquierda) y 41.5 y 68.4 K en escala logarítmica (derecha).

A partir de estos ajustes se obtienen los valores cuantitativos de  $I_0$  y  $\xi$ . Sus dependencias con la temperatura están representados en la figura 5.18. Como es de esperar,  $I_0$  es aproximadamente constante a altas temperaturas, aumenta gradualmente a partir de  $T_f$ , y llega a su valor máximo cerca de  $T_c$ . Esta dependencia suave con la temperatura de  $I_0$  asegura que no se ha introducido ningún artefacto en los ajustes a funciones lorentzianas. Por el contrario, la longitud de correlación,  $\xi$ , experimenta, desde altas temperaturas un aumento continuo hasta  $T_f$ . En la región de temperaturas próxima a  $T_f$ , la longitud de correlación toma un valor aproximadamente constante de unos  $7 \pm 1$  Å. Por último, como es de esperar, en la región de temperaturas en la que se establece el orden de largo alcance (i.e. en las cercanías de  $T_c$ )  $\xi$  diverge. En la figura 5.18 además se puede comparar la evolución con la temperatura a 1 T de  $I_0$  y  $\xi$  con tres curvas  $I(T)$  a  $q = 0.12, 0.14$  y  $0.25$  Å $^{-1}$ .

### C. Medidas isotermas

Los resultados presentados en apartados anteriores corresponden a los dos barridos en temperatura realizados a 0.5 y 1 T. Se han realizado asimismo dos barridos en campo magnético a 54 y 48 K y los difractogramas han sido reducidos, integrados y ajustados a lorentzianas como se ha descrito anteriormente. Tanto a 54 K como a 48 K y para los campos magnéticos disponibles en el experimento, el compuesto se encuentra en fase paramagnética. No obstante, a 48 K la transición magneto-estructural ocurre a campos próximos a los 7 T.

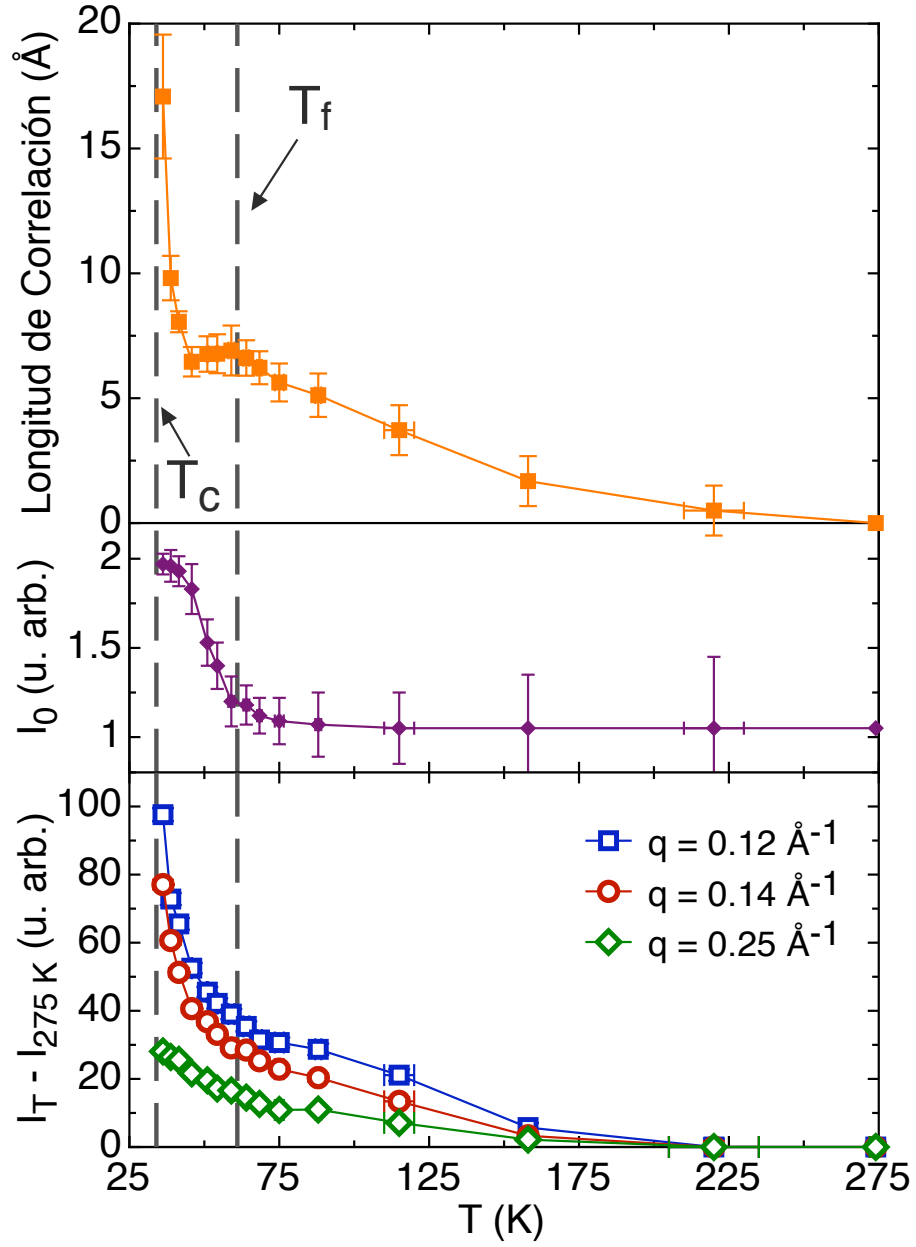


Figura 5.18: Paneles superiores:  $\xi$  e  $I_0$  a 1 T obtenidos a partir de las medidas de SANS en fase paramagnética del compuesto  $\text{ErCo}_2$ . Panel inferior:  $I(T)$  a 1 T y  $q = 0.12, 0.14$  y  $0.25 \text{ Å}^{-1}$ .

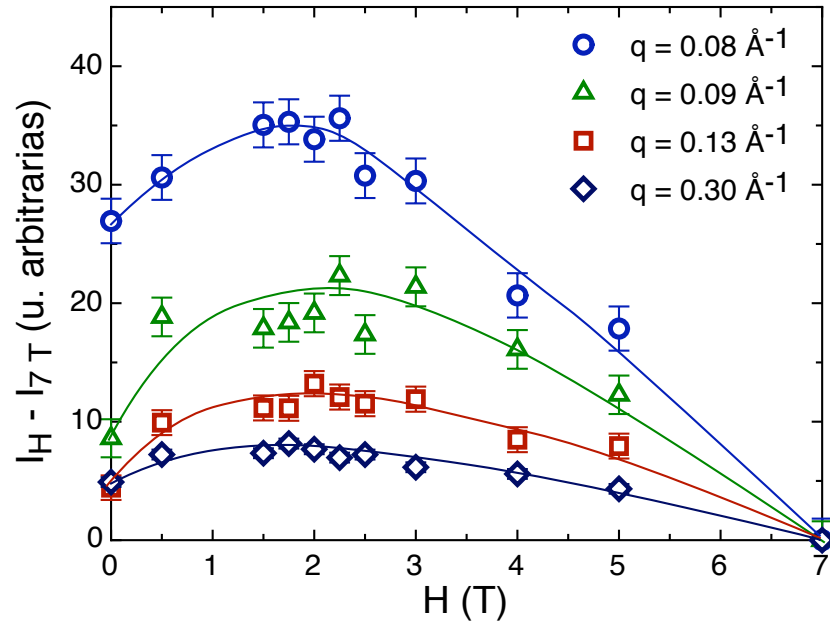


Figura 5.19: Intensidad SANS en función del campo magnético aplicado a 54 K para  $q = 0.08, 0.09, 0.13$  y  $0.30 \text{ \AA}^{-1}$

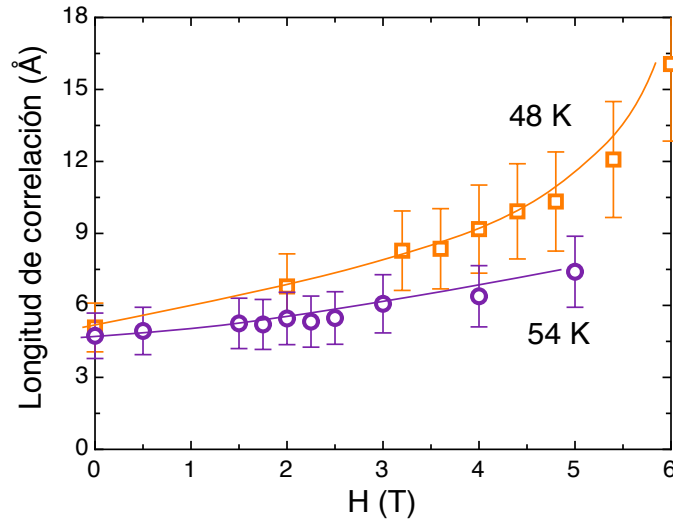


Figura 5.20: Longitud de correlación en función del campo magnético aplicado a 54 y 48 K.

En la figura 5.19 está representada la intensidad SANS en función del campo magnético aplicado a lo largo de la isoterma de 54 K una vez restada



la señal tomada a 7 T para valores representativos de  $q$ . En la figura 5.20 se puede ver la evolución de la longitud de correlación para las isotermas de 54 y 48 K.

Esencialmente, la intensidad difractada a bajo ángulo disminuye al incrementar el campo magnético aplicado en todo el rango de  $q$  medido excepto para campos menores a 1 T. Por el contrario, como cabe esperar, la longitud de correlación aumenta al incrementar el campo magnético aplicado. Se puede observar un incremento más brusco de  $\xi$  a 48 K debido a la proximidad de la transición magneto-estructural para los campos magnéticos aplicados más altos (ver figura 5.8). El valor de  $\xi$  encontrado a 1 T para las medidas realizando barridos del campo magnético a 54 y 48 K ( $\sim 6 \pm 1 \text{ \AA}$ ) es compatible con el determinado a esas mismas temperaturas a partir del barrido en temperatura a 1 T ( $\sim 7 \pm 1 \text{ \AA}$ ).

## 5.4. Conclusiones

Las medidas de dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X en el compuesto  $\text{ErCo}_2$  presentadas en el capítulo 4 muestran la existencia de una zona, muy por encima de la transición magneto-estructural (a 1 T, 30 K por encima de  $T_c$ ), en la que el momento magnético neto de la subred del cobalto se encuentra antiparalelo a la dirección del campo magnético aplicado, indicando un acoplo antiferromagnético entre los momentos de Er y Co en un rango amplio de temperaturas. Por otro lado las medidas magnéticas y termodinámicas presentadas en los capítulos 2 y 3 aseguran la ausencia de orden de largo alcance en esa región del diagrama de fases. Estos resultados nos han llevado a proponer la existencia de orden de corto alcance dentro de la fase termodinámicamente desordenada del compuesto  $\text{ErCo}_2$ . En este capítulo hemos presentado las medidas de SANS realizadas en D16 que demuestran la existencia de dichas correlaciones de corto alcance. Asumiendo que las correlaciones magnéticas en la fase paramagnética de  $\text{ErCo}_2$  son tipo Ornstein-Zernike, hemos caracterizado la longitud de correlación en función del campo magnético aplicado y la temperatura. En concreto hemos determinado que las correlaciones en las proximidades de  $T_f$  son del orden del tamaño de la celdilla unidad ( $\sim 7.14 \text{ \AA}$ ).

Cabe resaltar una clara correlación entre el comportamiento en función de la temperatura del momento magnético de Co obtenido por XMCD ( $m_{Co}$ ) y la longitud de correlación obtenida por SANS en el compuesto  $\text{ErCo}_2$ , tanto en  $T_c$  como en  $T_f$ . La figura 5.21 muestra la evolución con la temperatura de ambas magnitudes. Justo por encima de  $T_c$ , tanto  $\xi$  como el módulo de  $m_{Co}$  experimentan un brusco incremento, es decir, en la transición magneto-estructural

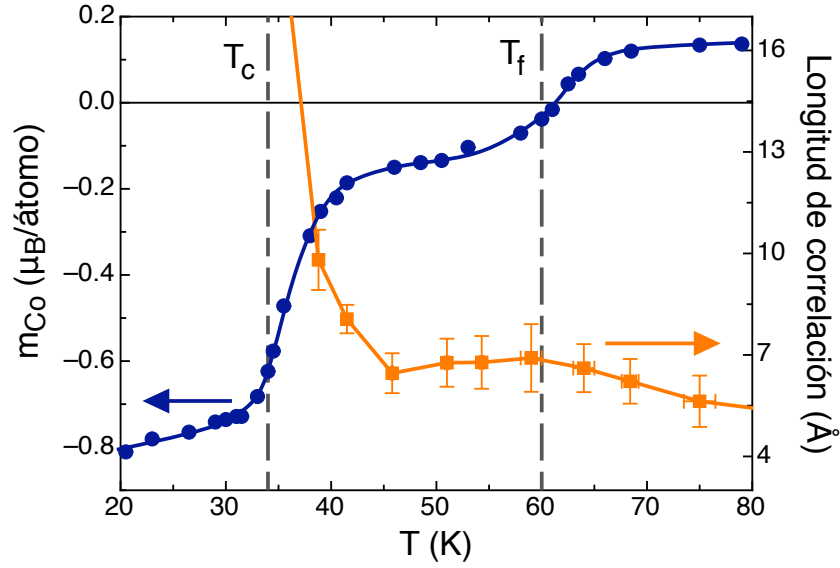


Figura 5.21: Evolución con la temperatura a 1 T de la longitud de correlación (cuadrados) y el momento magnético de Co determinado a partir de medidas de XMCD (círculos) en el compuesto  $\text{ErCo}_2$ .

el establecimiento del orden de largo alcance a partir del crecimiento de agregados coincide con la formación de momento magnético inducido en el Co. Por otro lado, el rango de temperaturas en el que  $\xi$  alcanza un *plateau* coincide con el cambio de signo de  $m_{Co}$ . Es decir, dentro de la fase paramagnética de  $\text{ErCo}_2$ , en el punto del diagrama de fases en el que la magnetización de la subred de cobalto se invierte ya existen agregados de Co de unos 7-8  $\text{\AA}$ , los cuales aumentan su tamaño hasta divergir al acercarse a  $T_c$ . Este hecho sugiere que los átomos de Co tienen un papel fundamental en la formación de los agregados en la zona paramagnética. Las medidas de susceptibilidad discutidas en el capítulo 6, demuestran esta última hipótesis.

## Capítulo 6

# Momento magnético de Co en fase paramagnética

### 6.1. Introducción

El objetivo de este capítulo es estudiar la naturaleza del momento magnético de Co encontrado a partir de las medidas de dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X presentadas en el capítulo 4, así como especificar el papel que juegan los momentos de Er y de Co en la señal de dispersión de neutrones a bajo ángulo descritas en el capítulo 5.

Como se explicó en la sección 2.3, el nivel de Fermi en el compuesto  $\text{ErCo}_2$  está situado cerca de la condición crítica para la formación de momento magnético en la banda  $3d$  de Co, mientras que el momento magnético de Er es esencialmente constante en todo el diagrama de fases. De esta manera, la subred de Co es muy sensible al campo molecular creado por la subred de Er o a los cambios de parámetros externos como el campo magnético aplicado o la presión. En la aproximación de campo medio<sup>1</sup>, el campo total,  $H_{\text{tot}}$ , que actúa sobre los átomos de Co es suma del campo magnético aplicado  $H_{\text{apl}}$ , el campo molecular que crea la subred de Er y el campo que crea la propia subred de Co:

$$H_{\text{tot}} = n_{\text{CoCo}}m_{\text{Co}} + n_{\text{ErCo}}m_{\text{Er}} + H_{\text{apl}} = H_{\text{Co}} + H_{\text{Er}} + H_{\text{apl}} \quad (6.1)$$

donde  $n_{\text{ErCo}}$  y  $n_{\text{CoCo}}$  son los coeficientes de campo molecular,  $m_{\text{Er}}$  y  $m_{\text{Co}}$  son los momentos magnéticos de la subredes de Er y Co y  $H_{\text{Er}} = n_{\text{ErCo}}m_{\text{Er}}$  y

---

<sup>1</sup>Aproximación de campo medio: cada átomo magnético del sistema experimenta un campo magnético proporcional a la magnetización, donde la constante de proporcionalidad es independiente de la temperatura.

$H_{Co} = n_{CoCo} m_{Co}$  son respectivamente los campos creados por las subredes de Er y Co en las posiciones de los átomos de Co. Por lo tanto, el momento magnético de la subred de Co es:

$$m_{Co} = AH_{tot} = A(n_{CoCo}m_{Co} + H_{Er} + H_{apl}) \Rightarrow$$

$$m_{Co} = \frac{A}{1 - An_{CoCo}}(H_{Er} + H_{apl}) = A'(H_{Er} + H_{apl}) \quad (6.2)$$

donde  $A'$  es la susceptibilidad paramagnética de la banda  $3d$  de Co. En los compuestos  $RCo_2$ , esta susceptibilidad paramagnética ha sido interpretada en la literatura asumiendo dos modelos:

- Si el momento de Co es inducido, entonces  $A'$  es la susceptibilidad aumentada por el intercambio (“exchange enhanced susceptibility”) de la banda  $3d$  que es esencialmente independiente de la temperatura [76].
- Si el momento de Co es propio,  $A'$  sigue una ley de Curie-Weiss:  
 $A' = \frac{C}{T-T_0}$  [14].

Los ajustes teóricos de las medidas de susceptibilidad paramagnética en función de la temperatura a altas temperaturas obtenidos con ambos modelos resultan en valores muy similares para los coeficientes de campo molecular [9, 14, 50]. Por ello, no se puede considerar establecida la existencia o no de momento magnético propio en la subred de Co. En concreto, mientras que Burzo [14] propone que los átomos de Co tienen momento magnético propio en fase paramagnética, la mayor parte de los autores [9, 49, 54, 113, 123, 146, 161, 170] asume que el momento magnético de Co está completamente inducido por el campo molecular que crea la tierra rara en las posiciones de Co. Con el fin de resolver esta contradicción presente en la literatura, en este capítulo se estudian en detalle las medidas de susceptibilidad magnética alterna y de dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X en fase paramagnética del compuesto  $ErCo_2$ .

En la sección 6.2 de este capítulo se describe el modelo de Debye y la aproximación de Davidson-Cole para los procesos de relajación magnética, que se utilizarán para estudiar las medidas de susceptibilidad magnética en función de la frecuencia de excitación que se presentan en la sección 6.3. Además, en la sección 6.3 se estudian en profundidad las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura ya mostradas en los capítulos 2 y 4. A partir de estas medidas y de los resultados de las medidas de SANS del capítulo 5, se calcula el momento magnético de Co en fase paramagnética.

Completa el estudio la sección 6.4 donde, por dos rutas distintas, se calcula el momento magnético de Co en fase paramagnética a partir de las medidas

de dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X presentadas en el capítulo 4. Cierra el capítulo la sección 6.5 con un resumen de los distintos valores para el momento magnético de Co obtenidos a partir de medidas de susceptibilidad magnética, SANS y XMCD utilizando las cuatro rutas descritas a lo largo del capítulo.

## 6.2. Relajación magnética

En lo que sigue, será de gran interés el estudio de los procesos de relajación magnética en ErCo<sub>2</sub>, por lo que en esta sección se presenta una introducción a la susceptibilidad magnética, en concreto se estudian los modelos de Debye y de Davidson-Cole para procesos de relajación.

La susceptibilidad magnética de un sistema se define como:

$$\chi = \frac{\mu_0 \mathbf{M}}{\mathbf{H}} \quad (6.3)$$

donde  $\mathbf{M}$  y  $\mathbf{H}$  son la imanación y el campo magnético aplicado. En condiciones estáticas y para sistemas paramagnéticos,  $\chi$  es una constante positiva. Cuando se invierte la dirección del campo magnético aplicado, la imanación sigue al campo magnético. Para invertir su orientación, la imanación tiene que saltar una barrera de energía  $Q$ . Por tanto, bajo campo magnético alterno, la imanación puede tener un desfase respecto al campo excitador. El tiempo característico para que la imanación invierta su orientación es el tiempo de relajación  $\tau$  dependiente de la barrera de energía  $Q$  y por ende del sistema. Las medidas de susceptibilidad magnética alterna en función de la temperatura y la frecuencia de excitación del campo magnético aplicado permiten estudiar las propiedades dinámicas de un sistema.

La susceptibilidad tiene una componente real y una imaginaria, que están relacionadas por las relaciones de Kramers-Kronig.<sup>2</sup> La dependencia de la parte real con la frecuencia de oscilación se denomina dispersión paramagnética. La parte imaginaria es proporcional a la energía absorbida por el material (teorema de fluctuación-disipación).

$$\chi = \chi' + i\chi'' \quad (6.4)$$

donde  $\chi'$  y  $\chi''$  son dos funciones reales de  $T$  y  $\omega$ .

---

<sup>2</sup>Relaciones de Kramers-Kronig: describen la relación que existe entre la parte real (dispersión) y la parte imaginaria (absorción) de una función  $\mathbf{F}(\omega)$  siempre que ésta represente la transformada de Fourier de un proceso físico lineal y causal. Si  $\mathbf{F}(\omega) = \mathbf{R}(\omega) + i\mathbf{I}(\omega)$ , donde  $\mathbf{R}$  y  $\mathbf{I}$  son dos funciones reales, entonces:  $\mathbf{R}(\omega) = cte + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \mathbf{I}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$ ,  $\mathbf{I}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\mathbf{R}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$

### 6.2.1. Modelo de Debye y ley de Arrhenius

Las expresiones de Debye [40] para la susceptibilidad compleja describen un proceso de relajación de un sistema de espines independientes bajo un campo magnético alterno:

$$\chi = \chi_0 + \frac{\chi_{eq} - \chi_0}{1 - i\omega\tau} \quad (6.5)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia del campo magnético,  $\tau$  es el tiempo de relajación,  $\chi_0$  es el valor de la susceptibilidad a frecuencia infinita (valor adiabático: no hay intercambio de calor entre los espines y los fonones de la red cristalina) y  $\chi_{eq}$  es el valor de la susceptibilidad a frecuencia cero (valor isoterma: espines y red se encuentran a la misma temperatura). La susceptibilidad isoterma  $\chi_{eq}$  sigue una ley de Curie con la temperatura. Combinando las ecuaciones (6.4) y (6.5) se obtiene la dependencia con la frecuencia de la parte real e imaginaria de la susceptibilidad:

$$\chi' = \chi_0 + \frac{\chi_{eq} - \chi_0}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \chi'' = \omega\tau \frac{\chi_{eq} - \chi_0}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (6.6)$$

De las ecuaciones (6.6) se desprende que en  $\omega = 1/\tau$ ,  $\chi''$  presenta su valor máximo y  $\chi'$  toma el valor intermedio entre  $\chi_0$  y  $\chi_{eq}$ .  $\chi''$  es una función simétrica en  $\omega\tau$ . En la parte superior de la figura 6.1 está representada la dependencia con la frecuencia de excitación de  $\chi'$  y  $\chi''$ . En la parte inferior de la figura 6.1 está representado  $\chi''$  frente a  $\chi'$ , lo que da lugar a un semicírculo perfecto con centro en  $(\frac{\chi_{eq} + \chi_0}{2}, 0)$  y radio  $\frac{\chi_{eq} - \chi_0}{2}$ . Este tipo de representación, donde  $\omega$  es un parámetro implícito, se denomina representación de Cole-Cole.

Por otro lado, el tiempo de relajación  $\tau$  es el tiempo medio que el sistema tarda en pasar de un mínimo a otro, es decir, la inversa de la probabilidad de que se produzca una transición. Si la barrera de energía,  $Q$ , es rebasada por activación térmica el tiempo de relajación sigue una ley de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Q}{K_B T}\right) \quad (6.7)$$

donde el pre-factor  $\tau_0$  es una constante. Si existe un único tiempo de relajación se puede obtener  $\tau$  a partir de los ajustes de la susceptibilidad a una ley de Debye o a partir del máximo de  $\chi''$  en  $\omega\tau = 1$ .

### 6.2.2. Modelo de Davidson-Cole

En general los sistemas no presentan procesos de relajación con un único  $\tau$  sino que suele coexistir varios tiempos de relajación con una determinada

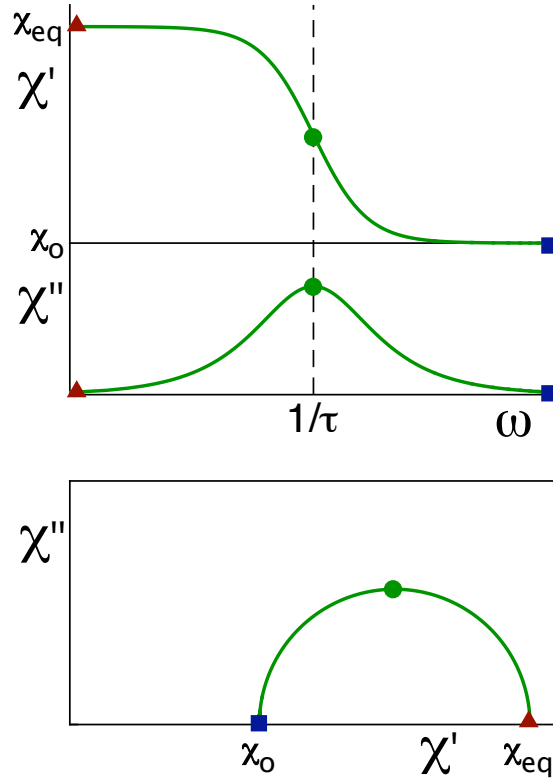


Figura 6.1: Panel superior: dependencia con la frecuencia de excitación de  $\chi'$  y  $\chi''$  en un proceso de Debye. Panel inferior: representación Cole-Cole de  $\chi''$  vs.  $\chi'$ . Los símbolos en las tres curvas relacionan los puntos que corresponden a la misma frecuencia.

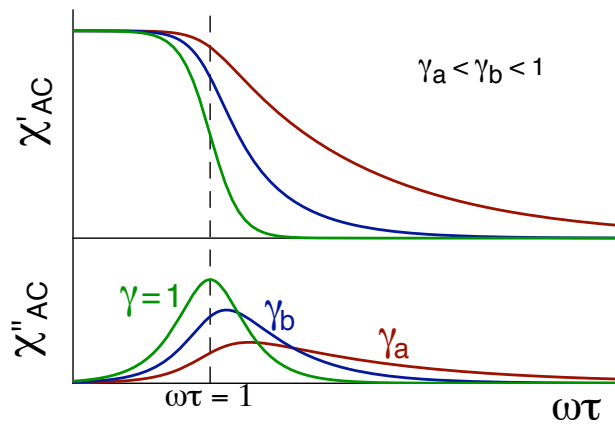


Figura 6.2: Dependencia con la frecuencia de excitación de  $\chi'$  y  $\chi''$  segun el modelo de Davidson-Cole para tres valores de  $\gamma$  de la ecuación (6.8).

distribución de tiempos de relajación. Existen numerosas aproximaciones empíricas que dan funciones a las cuales se ajusta la susceptibilidad de estos sistemas. Muchas de estas aproximaciones son extensiones del modelo de Debye. En concreto, el modelo de Davidson-Cole [37, 38] introduce un factor  $0 < \gamma \leq 1$ , de forma que la dependencia con  $\omega$  de  $\chi'$  y  $\chi''$  es más suave que en el proceso de Debye y  $\chi''$  es asimétrico respecto a  $\omega\tau$ :

$$\chi = \chi' + i\chi'' = \chi_0 + \frac{\chi_{eq} - \chi_0}{(1 - i\omega\tau)^\gamma} \quad (6.8)$$

En la figura 6.2 se muestra la parte real e imaginaria de la función de Davidson-Cole para tres valores de  $\gamma$ . Si  $\gamma=1$  se recupera la ley de Debye, y cuanto menor es el valor de  $\gamma$ , más asimétricas y achatadas son  $\chi'$  y  $\chi''$ .

### 6.3. Medidas de susceptibilidad magnética

Las medidas de susceptibilidad magnética alterna realizadas en el compuesto  $\text{ErCo}_2$  permiten estudiar las propiedades dinámicas de la subred de Co en fase paramagnética. En los capítulos 2 y 4 se han mostrado medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura tanto para muestras policristalinas como para un monocristal de  $\text{ErCo}_2$  (ver figuras 2.20 – 2.23 y 4.18). En esta sección vamos a presentar en detalle las medidas de susceptibilidad magnética alterna en la fase paramagnética del compuesto  $\text{ErCo}_2$  tanto en función de la temperatura como en función de la frecuencia de excitación. Mostraremos que a partir de estas medidas y de los resultados de difracción de neutrones a bajo ángulo presentados anteriormente (capítulo 5) se puede calcular el momento magnético de Co en fase paramagnética de  $\text{ErCo}_2$ .

#### 6.3.1. Medidas $\chi(T)$

En la figura 6.3 se muestra la medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura sin campo magnético aplicado para la muestra  $\text{ErCo}_2$ [I6]. Los detalles relacionados con la transición de fase de primer orden se han discutido en la sección 2.6.2, por lo que en este capítulo únicamente se consideran las particularidades de la susceptibilidad en fase paramagnética.

Se pueden distinguir dos contribuciones en parte real de  $\chi(T)$  en fase paramagnética: la esperada dependencia  $T^{-1}$  (ley de Curie-Weiss) y una pequeña anomalía cerca de  $T_f = 100$  K, más evidente en la parte imaginaria. Excluyendo la región de temperaturas donde se observa dicha anomalía, la inversa de



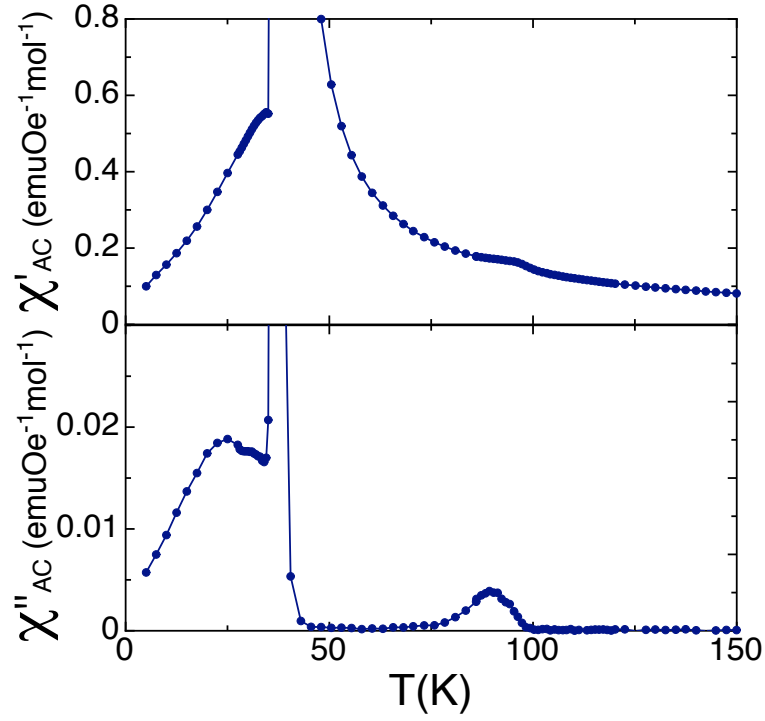


Figura 6.3: Dependencia con la temperatura de  $\chi'$  (arriba) y  $\chi''$  (abajo) en una muestra policristalina de  $\text{ErCo}_2$  a  $H = 0$  T.

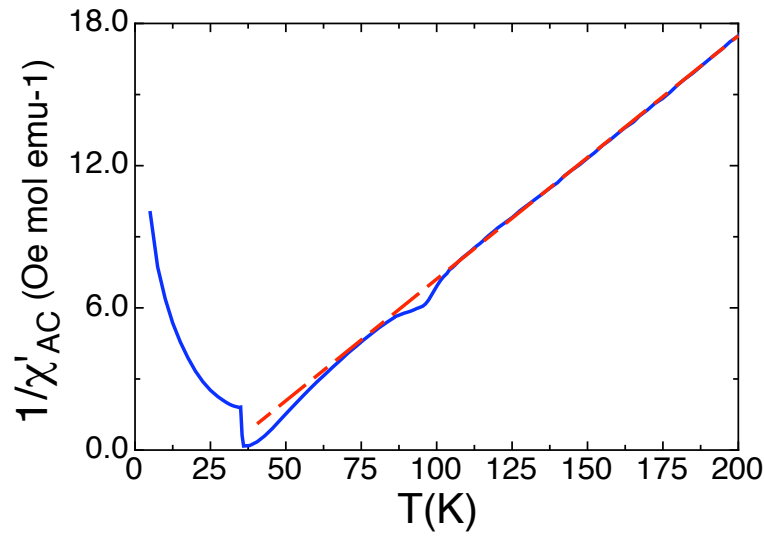


Figura 6.4: Inversa de  $\chi'(T)$  en  $\text{ErCo}_2$ . La línea discontinua es el ajuste a una ley de Curie-Weiss en el rango 60 – 300 K

la susceptibilidad ( $1/\chi'$ ) sigue una ley de Curie-Weiss

$$1/\chi'(T) = (T - \theta)/C \quad \text{donde} \quad C = \frac{N\mu_B^2}{3k_B} \mu_{\text{eff}}^2 \quad (6.9)$$

de forma que  $1/\chi'$  en fase paramagnética se puede ajustar a una recta usando el valor del momento atómico de Er obtenido por difracción de neutrones ( $\mu_{\text{eff}} = 8.8 \mu_B$ ). El ajuste se muestra en la figura 6.4 y es válido desde altas temperaturas ( $\sim 300$  K) hasta  $\sim 30$  K por encima de la transición magneto-estructural de orden magnético.

Las medidas de SANS presentadas en el capítulo 5 demuestran la existencia de correlaciones de corto alcance ( $7 - 8 \text{ \AA}$ ) en la fase paramagnética del compuesto  $\text{ErCo}_2$ . Una esfera cuyo radio sea dicha longitud de correlación incluye  $60 - 100$  átomos de Co y  $30 - 50$  de Er. A partir de las medidas de SANS realizadas no es posible determinar el tipo de átomos que intervienen en los

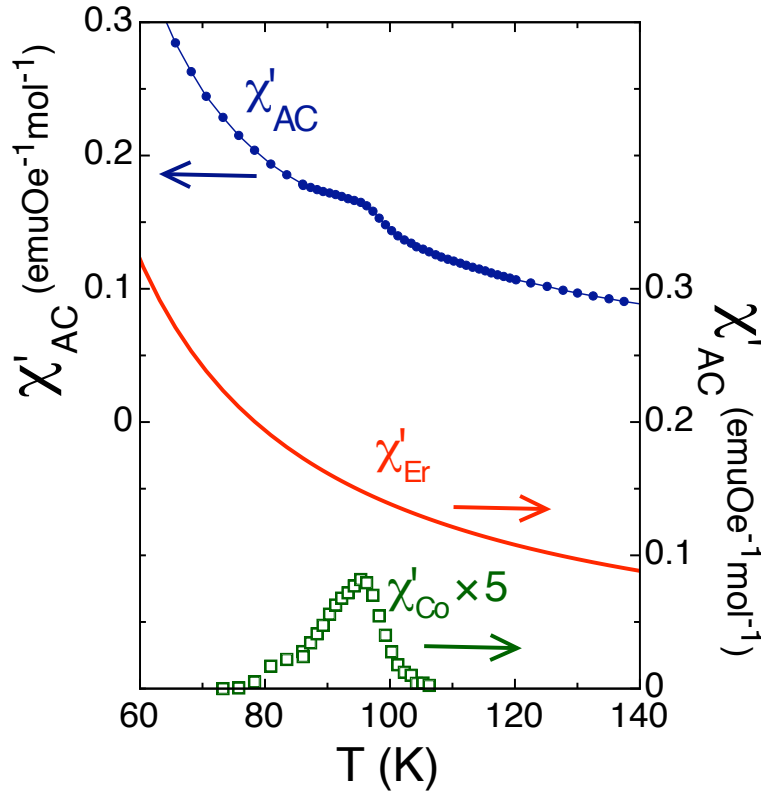


Figura 6.5:  $\chi'(T)$  total (círculos), contribución de Er obtenida a partir del ajuste a una ley de Curie-Weiss en el rango  $300 - 60$  K (línea continua) y contribución de Co en las proximidades  $T_f = 100$  K de obtenida a partir de la diferencia de las dos anteriores (cuadrados, la señal ha sido multiplicada por un factor 5).

agregados. Sin embargo, dada la gran diferencia que existe entre los valores de los momentos magnéticos de Er y de Co, las medidas de  $\chi(T)$ , permiten asegurar que los agregados están formados únicamente por átomos de Co, como se verá a continuación.

El ajuste de  $\chi'(T)$  a una ley de Curie-Weiss con  $\mu_{\text{eff}} = 8.8 \mu_B$  (tanto por encima como por debajo de la anomalía en  $T_f$ ) indica que esa contribución es debida esencialmente a los momentos magnéticos de Er desordenados. La formación de agregados con Er necesariamente implicaría un cambio muy acentuado en la pendiente de  $\chi^{-1}$  y un cambio en la susceptibilidad en los alrededores de  $T_f$  de al menos un orden de magnitud mayor de lo observado [125, 126].

En la figura 6.5 se presenta una ampliación de la dependencia térmica de la susceptibilidad del compuesto  $\text{ErCo}_2$  en fase paramagnética. Asimismo se muestra la contribución de Er estimada a partir del ajuste a una ley de Curie-Weiss, y la diferencia de  $\chi'(T)$  y dicha ley de Curie-Weiss, y que consiguientemente es debida a agregados de Co.

La existencia de una contribución de los momentos de Co a la susceptibilidad paramagnética independiente de la contribución debida a los átomos de Er demuestra que los átomos de Co en fase paramagnética tienen un momento magnético propio, y que además son independientes de los momentos de Er.

### 6.3.2. Medidas $\chi(\omega)$

Con el fin de profundizar en el origen de la contribución de Co a la susceptibilidad paramagnética se ha estudiado su respuesta dinámica, es decir, su comportamiento con la frecuencia de excitación  $\omega$ . Se han realizado medidas de  $\chi(\omega)$  a  $H = 0$  T, temperaturas entre 80 y 100 K y frecuencias de excitación,  $\omega$ , entre 0.05 y 1500 Hz.

Se puede deducir a partir de la contribución de Er a la susceptibilidad paramagnética de  $\text{ErCo}_2$  presentada en la figura 6.5, que en el rango de temperaturas estudiado (80 – 100 K) los momentos de Er no sufren cambios apreciables. Por tanto, en las curvas a temperatura constante la contribución de los momentos de Er a la susceptibilidad magnética alterna puede considerarse constante. Esta particularidad marca una clara diferencia entre estas medidas y las realizadas barriendo en temperatura a frecuencia constante, ya que facilita la identificación de la contribución de Co.

En la figura 6.6 se puede ver la evolución con la temperatura de la parte real e imaginaria de las medidas  $\chi(\omega)$ . Como es de esperar,  $\chi'(\omega)$  disminuye al aumentar la frecuencia, y se observa un hombro, que se desplaza a más alta

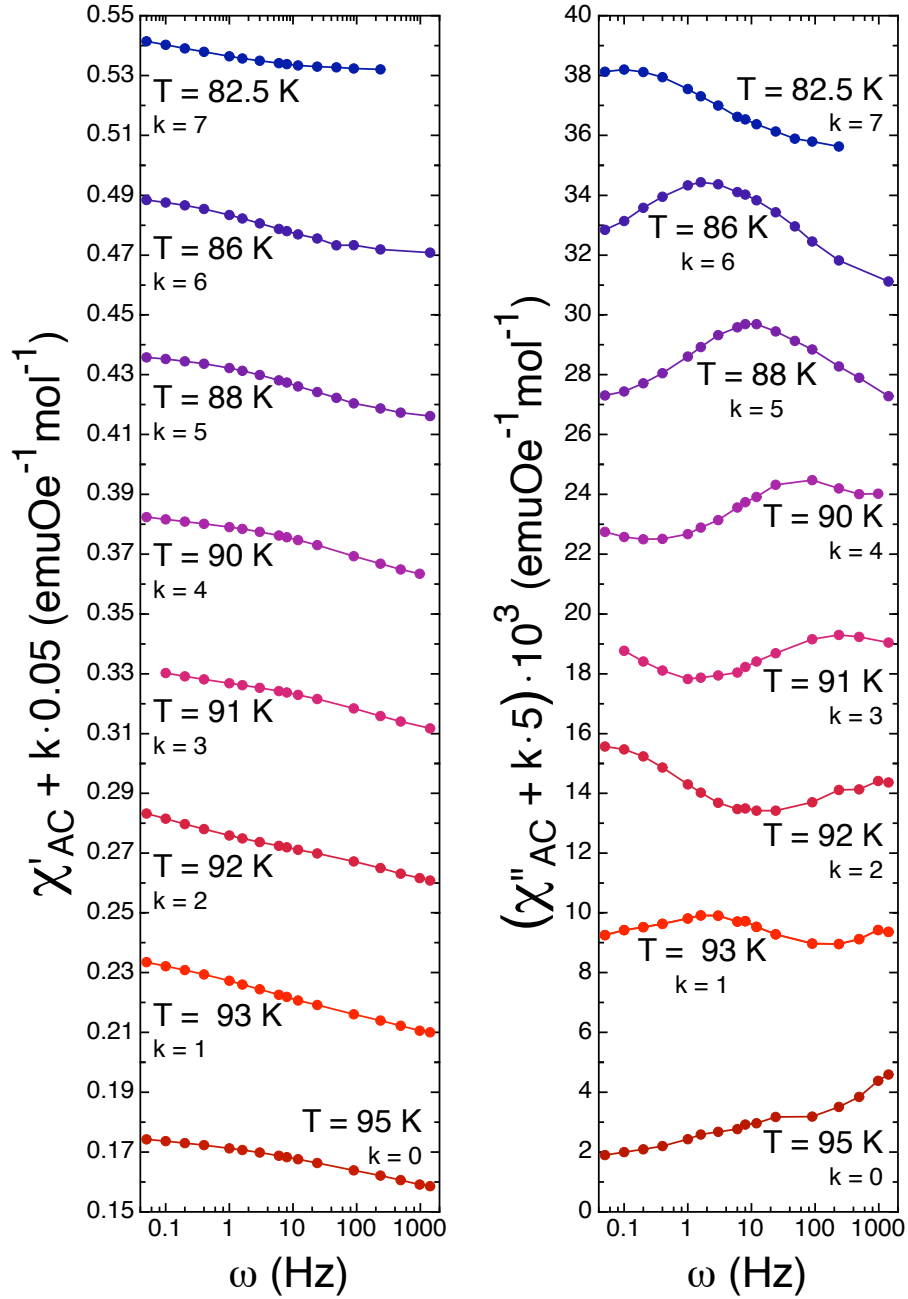


Figura 6.6:  $\chi'$  (izquierda) y  $\chi''$  (derecha) en función de la frecuencia de excitación,  $\omega$ , a temperaturas entre 82.5 y 95 K y  $H = 0$  T. Las señales han sido desplazadas verticalmente  $k \cdot 0.05$  ( $\text{emu Oe}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) para la parte real y  $k \cdot 0.005$  ( $\text{emu Oe}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ) para la parte imaginaria, donde  $k$  está indicada junto con la temperatura para cada curva.

frecuencia al aumentar la temperatura. En la señal  $\chi''(\omega)$  se puede observar la aparición de dos máximos, que también se desplazan hacia frecuencias más altas al aumentar la temperatura.

La representación Cole-Cole de las medidas anteriores permite determinar por mera inspección visual las desviaciones respecto a una ley de Debye de las medidas de susceptibilidad. En la figura 6.7 están representadas varias curvas  $\chi''(\chi')$  a temperatura constante. Asimismo se ha representado una curva correspondiente a un proceso de Debye con un único tiempo de relajación (trazo discontinuo), y por tanto en el que  $\chi'$  y  $\chi''$  están relacionados por la ecuación de una circunferencia (en la figura 6.7 aparece como una elipse, debido a la diferente escala de los dos ejes).

La representación Cole-Cole para las medidas realizadas en  $\text{ErCo}_2$  muestran un arco achatado y asimétrico, que pone en evidencia que las anomalías observadas en la susceptibilidad paramagnética no se deben a un único tiempo de relajación sino una distribución de tiempos. De hecho, en el rango de frecuencias accesible, se pueden observar dos máximos en  $\chi''$ , y por tanto podemos concluir que el sistema tiene al menos una distribución bimodal de tiempos de relajación.

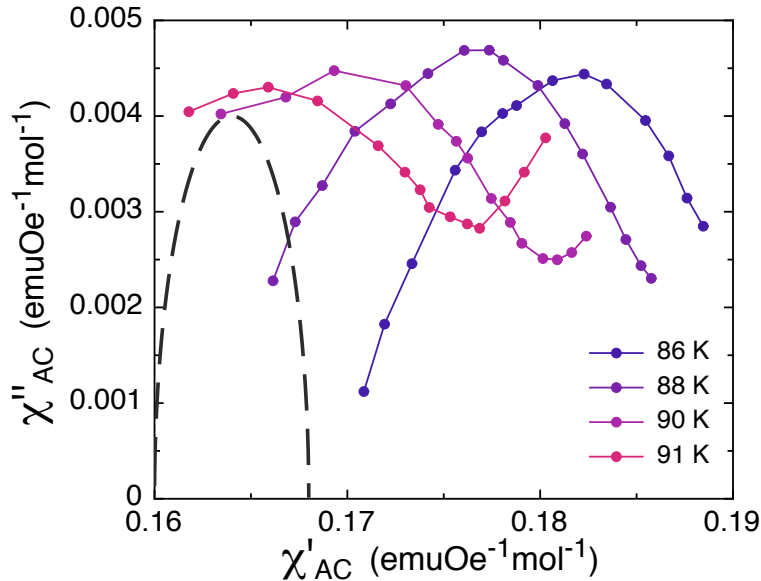


Figura 6.7:  $\chi''$  vs.  $\chi'$  a diversas temperaturas en el compuesto  $\text{ErCo}_2$  (círculos) y curva correspondiente a un proceso de Debye con un único tiempo de relajación (trazo discontinuo).

### A. Tiempo de relajación

En un proceso de relajación de un momento magnético intrínseco con un único tiempo de relajación,  $\tau$  obedece una ley de Arrhenius (ecuación (6.7)) y los valores de  $\tau$  en función de la temperatura se pueden obtener a partir de los ajustes de las curvas de susceptibilidad a una ley de Debye (6.5). Sin embargo, como se ha visto en la figura 6.7 en la subred de Co hay una distribución de tipo bimodal de tiempos de relajación, por lo que,  $\tau$  se debe obtener a partir de los máximos presentes en  $\chi''(\omega)$  en  $\omega\tau=1$ . La figura 6.8 muestra  $\tau$  en función de la temperatura para uno de los máximos de  $\chi''(\omega)$  (en concreto el de más baja temperatura).

En sistemas que presentan distribuciones anchas de tiempos de relajación es frecuente que  $\tau$  siga una ley de Vogel-Fulcher [139].

$$\tau = \tau_0 \exp \left( \frac{Q}{k_B(T - T_{DC})} \right) \quad (6.10)$$

donde  $T_{DC}$  es la llamada temperatura de Vogel-Fulcher, que se puede interpretar como la temperatura a la cual el proceso de relajación ocurre a frecuencia cero.

Hay un rango amplio de valores de  $T_{DC}$  que dan ajustes razonables de la curva  $\tau(T)$  a la ley de Vogel-Fulcher. En lo que sigue se utilizará  $T_{DC} = 65 - 70$  K, compromiso entre un buen ajuste de los datos y el sentido físico de  $T_{DC}$ .

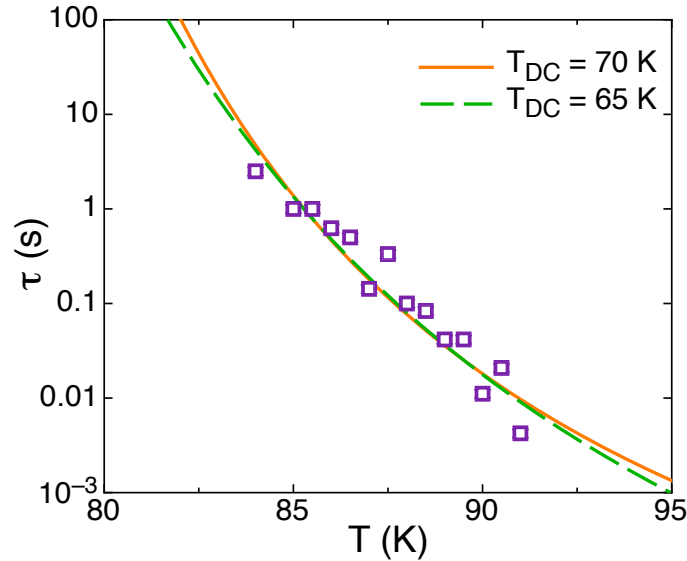


Figura 6.8: Tiempo de relajación en función de la temperatura y ajustes según una ley de Vogel-Fulcher para  $T_{DC} = 65$  y  $70$  K (ver texto).

Mas adelante discutiremos el efecto que tiene sobre los resultados la elección de esos valores de  $T_{DC}$ . Los ajustes para  $T_{DC} = 65$  y  $70$  K se muestran en la figura 6.8.

### B. Ajustes de las medidas $\chi(\omega)$ al modelo de Davidson-Cole

El modelo empírico de Davidson-Cole, descrito en la sección 6.2, proporciona una herramienta para el estudio de las medidas de susceptibilidad paramagnética en el compuesto  $\text{ErCo}_2$ . En concreto, teniendo en cuenta que las medidas de  $\chi(\omega)$  presentan una distribución bimodal de tiempos de relajación, las curvas  $\chi'(\omega)$  y  $\chi''(\omega)$  se han ajustado simultáneamente a la suma de dos funciones Davidson-Cole:

$$\begin{aligned}\chi' &= \chi_0 + \text{Re} \left( \frac{\chi_A}{(1 - i\omega\tau_A)^\gamma} + \frac{\chi_B}{(1 - i\omega\tau_B)^\gamma} \right) \\ \chi'' &= \text{Im} \left( \frac{\chi_A}{(1 - i\omega\tau_A)^\gamma} + \frac{\chi_B}{(1 - i\omega\tau_B)^\gamma} \right)\end{aligned}\quad (6.11)$$

donde  $\chi_A$  y  $\chi_B$  son los valores del salto en  $\chi'$  para cada proceso de relajación y se ha utilizado el mismo valor de  $\gamma$  para los dos máximos de  $\chi''$ . Es interesante resaltar que el valor que ajusta todas las curvas es  $\gamma \sim 0.1$ , que da una idea del ensanchamiento de la función de distribución ( $\gamma = 1$  es la ley de Debye).

En las figuras 6.9 y 6.10 se puede ver el ajuste para la medida de susceptibilidad paramagnética a  $90$  K, junto con las dos contribuciones correspondientes a  $\tau_A$  y  $\tau_B$ . En la primera figura se ha representado  $\chi'(\omega)$  y  $\chi''(\omega)$ , mientras que la segunda se corresponde con una representación Cole-Cole.

#### 6.3.3. Cálculo del momento magnético de Co a partir las medidas $\chi(T, \omega)$

Es posible calcular el momento magnético de Co en fase paramagnética a partir de las medidas de  $\chi(T)$  y de los resultados de difracción de neutrones a bajo ángulo presentados en el capítulo 5.

Como se ha visto al principio de la sección 6.3, la anomalía presente en las medidas de susceptibilidad paramagnética de  $\text{ErCo}_2$  es debida a un proceso de relajación de agregados, formados únicamente por átomos de Co. En concreto, a partir de las medidas de SANS se ha determinado que dichos agregados están formados por  $60 - 100$  átomos de Co, de forma que, si  $c$  es el número de átomos

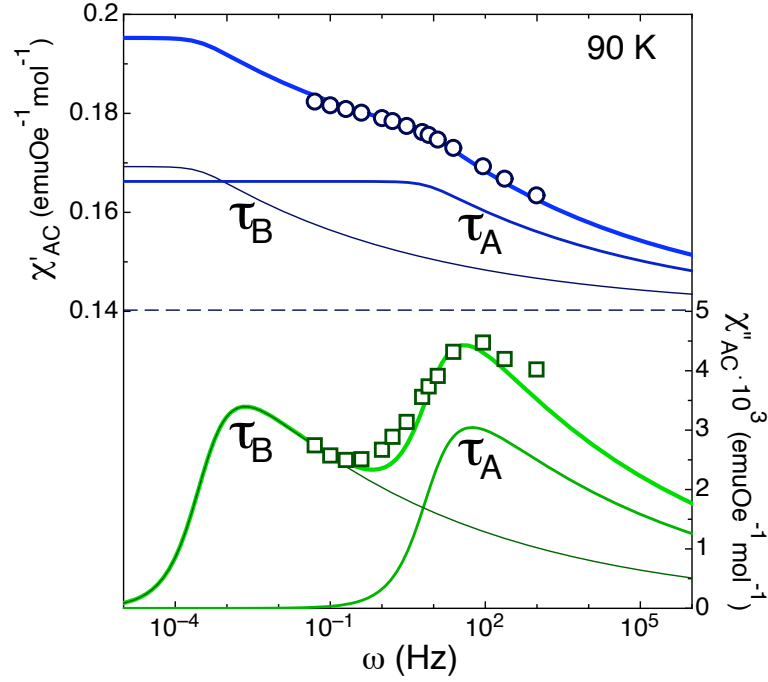


Figura 6.9: Dependencia con  $\omega$  de  $\chi'$  (círculos) y  $\chi''$  (cuadrados) a 90 K. Las líneas continuas son el ajuste a la suma de dos funciones Davidson-Cole y las dos funciones por separado. La línea discontinua es  $\chi_0$ , el valor adiabático de la susceptibilidad a 90 K.

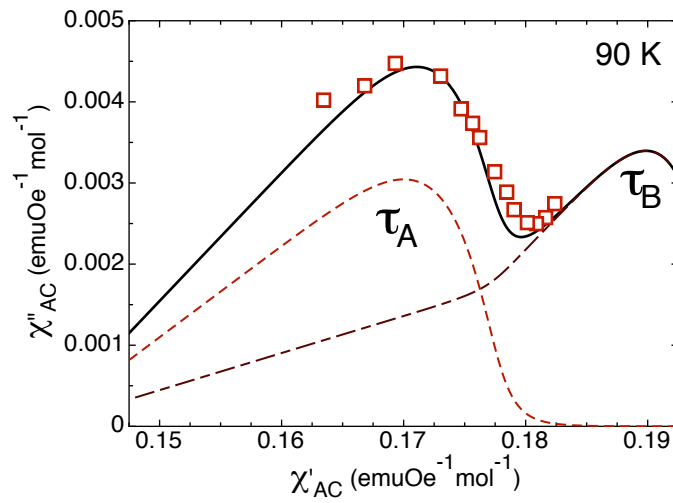


Figura 6.10:  $\chi''$  frente a  $\chi'$  a 90 K. La línea continua es el ajuste a la suma de dos funciones Davidson-Cole y las líneas discontinuas son las dos contribuciones por separado.



de Co por agregado:

$$m_{\text{Co}} = \frac{m_{\text{agr}}}{c} \quad (6.12)$$

donde  $m_{\text{Co}}$  y  $m_{\text{agr}}$  son respectivamente el momento de Co y de los agregados.

El valor isoterma de la susceptibilidad,  $\chi_{eq}$ , obedece una ley de Curie-Weiss, y por tanto está relacionado con el momento magnético efectivo de los agregados:

$$\chi_{eq} = \frac{C}{(T - T_{\text{DC}})} = \frac{N(m_{\text{agr}} \mu_B)^2}{3k_B(T - T_{\text{DC}})} \quad (6.13)$$

donde  $N$  es el numero de agregados y  $T_{\text{DC}}$  es la temperatura obtenida en la sección 6.3.  $\chi_{eq}$  se puede determinar tanto a partir de la contribución de Co a  $\chi(T)$  como a partir de los ajustes a funciones Davidson-Cole de las medidas de  $\chi(\omega)$ . Por lo tanto, si se combinan las ecuaciones (6.13) y (6.12), se calcula el momento magnético de Co en fase paramagnética:

$$m_{\text{Co}} = 0.24 \pm 0.03 \mu_B \quad (\chi_{eq} \text{ determinado a partir de } \chi(\omega))$$

$$m_{\text{Co}} = 0.22 \pm 0.03 \mu_B \quad (\chi_{eq} \text{ determinado a partir de } \chi(T))$$

Los métodos utilizados para determinar tanto  $c$  como  $T_{\text{DC}}$ , presentan una considerable indeterminación a la hora de fijar un valor exacto para estas magnitudes. El primero, al error absoluto en las medidas de SANS para la determinación de la longitud de correlación (subsección 5.3.1) y el segundo

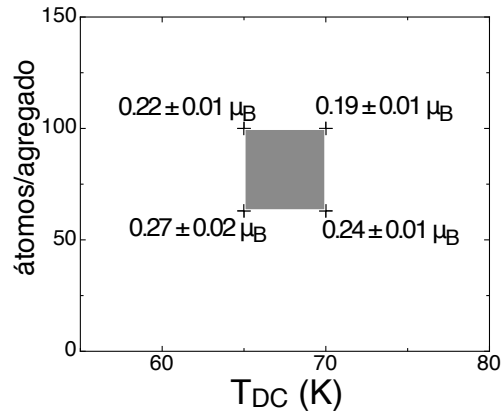


Figura 6.11: En gris se ha representado el rango de valores de  $c$  y  $T_{\text{DC}}$  compatible con los ajustes presentados en las figuras 6.8 y 5.17. En las esquinas del rectángulo se indica el valor del momento magnético de Co que se obtiene de las ecuaciones (6.13) y (6.12) si se consideran los valores límite de  $c$  y  $T_{\text{DC}}$ .

debido al amplio rango de valores de  $T_{DC}$  que ajustan la curva  $\tau(T)$  (figura 6.8). En la figura 6.11 se ha representado el rango de valores de  $c$  y  $T_{DC}$  compatibles con los ajustes, junto con el valor de  $m_{Co}$  obtenidos a partir de estos valores.

Esta figura manifiesta una indeterminación de hasta un 20 % en el valor del momento magnético de Co a partir de este método. No obstante, es importante resaltar que a pesar de esta indeterminación, las medidas de susceptibilidad magnética tanto en función de la temperatura como de  $\omega$  sí demuestran la existencia de un pequeño momento magnético propio de Co en fase paramagnética.

#### 6.4. XMCD en fase paramagnética de $ErCo_2$

Las medidas de susceptibilidad en  $ErCo_2$  han demostrado la existencia de momento magnético propio de los átomos de Co en fase paramagnética. En esta sección se presenta un análisis detallado de las medidas de dicroísmo circular magnético de rayos X, que permiten completar el estudio del momento  $3d$  de Co gracias a la selectividad atómica y de capa electrónica que presenta esta técnica.

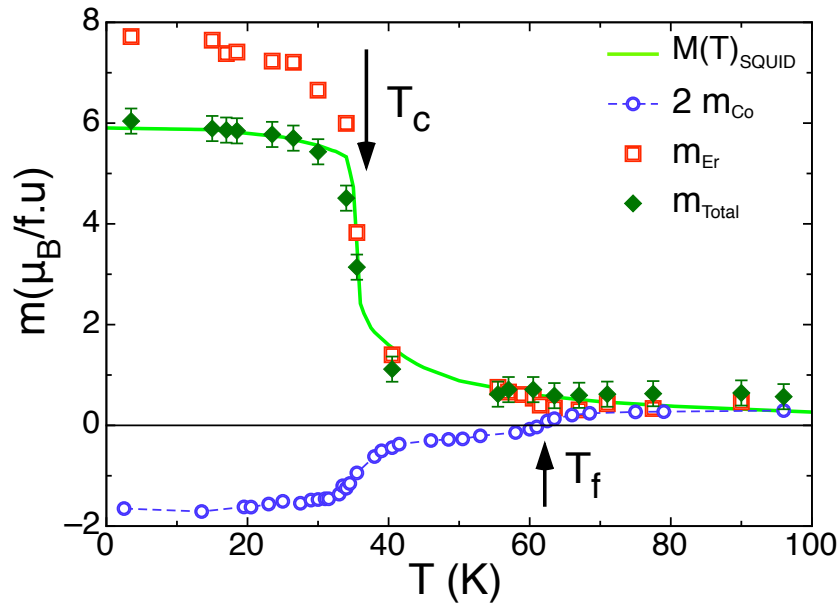


Figura 6.12: Magnetometría selectiva en  $ErCo_2$  a 1 T. Círculos y cuadrados son  $2 m_{Co}$  y  $m_{Er}$  respectivamente. La línea continua es la magnetización medida en SQUID y los diamantes son la suma  $m_{Er} + 2 m_{Co}$ .

La figura 6.12 muestra la magnetización de las subredes de Er y Co presentadas en el capítulo 4. Como ya se ha mostrado anteriormente, en la transición de ordenamiento magnético se induce momento en la subred de Co. Sin embargo, el momento magnético de Co no se anula en la transición de orden, dado que parte del momento magnético de Co esta ya presente en fase paramagnética, tal y como demuestran las medidas de susceptibilidad paramagnética.

#### 6.4.1. Cálculo del momento de Co a partir de $T_f$

El punto del diagrama de fases en el cual la magnetización neta de la subred de Co es nula ( $T_f$ ) permite determinar si el momento magnético de Co es propio o inducido, como se muestra a continuación. Usando la ecuación (6.1) y suponiendo que el momento de Co está completamente inducido en fase paramagnética, se puede calcular el valor de  $n_{\text{ErCo}}$  en  $T_f$ , es decir, el punto en el que el campo magnético aplicado anula el campo molecular creado por la subred de Er en el Co y por tanto la magnetización de la subred de Co se hace cero:

$$m_{\text{Co}} = 0 = A'(n_{\text{ErCo}}m_{\text{Er}} + H_{\text{apl}}) \quad (6.14)$$

donde  $m_{\text{Er}}$  es la magnetización de la subred de Er en  $T_f$  y por tanto toma el valor de la magnetización macroscópica total medida en SQUID. Así,  $m_{\text{Er}} = 0.67 \pm 0.07 \mu_B / \text{átomo}$  y por tanto,  $n_{\text{ErCo}} = 2.7 \pm 0.3 \text{ emu mol}^{-1}$ . Este valor es un orden de magnitud menor que los que se pueden encontrar en la literatura tanto para  $\text{ErCo}_2$  como para otros compuestos de la serie como  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{TmCo}_2$  [49, 51, 76, 78, 79].

Este resultado indica, como ya habían demostrado las medidas de susceptibilidad, que el momento neto de Co ha de tener una componente de momento propio en  $T_f$ , de forma que es necesario considerar el término del campo que crea la propia subred de Co en los sitios de Co ( $H_{\text{Co}}$ ) de la ecuación (6.1).

Asumiendo que en fase paramagnética el campo total en los sitios de Co es cero cuando la magnetización neta de la subred de Co es nula:

$$H_{\text{tot}}(T_F) = 0 = H_{\text{Er}} + H_{\text{Co}} + H_{\text{apl}} \quad (6.15)$$

Si tomamos el valor de la literatura de  $n_{\text{ErCo}} = 37 \text{ mol emu}^{-1}$  [49], el término del campo molecular que la subred de Co crea sobre el propio Co es igual a  $n_{\text{ErCo}} m_{\text{Er}} + H_{\text{apl}}$ , y a partir de las medidas de XMCD en  $T_f$  y 1 T obtenemos  $H_{\text{Co}} = 13 \pm 1 \text{ T}$ . Como se ve a continuación, este valor permite determinar el valor del momento magnético de Co en  $T_f$ .

Cabe resaltar que, si bien el momento magnético promedio de la subred de Co es cero en  $T_f$ , la presencia de agregados de Co con momento magnético

propio en fase paramagnética permite que el campo molecular que crean dichos agregados sobre los sitios de Co sea localmente no nulo. Por tanto, en la zona del diagrama de fases de  $\text{ErCo}_2$  cercana a  $T_f$ , la magnetización neta de la subred de Co no coincide con la magnetización de los agregados de Co.

Con el fin de calcular la evolución del campo total actuando sobre la subred de Co en todo el rango de temperaturas se puede considerar constante el término  $n_{\text{CoCo}} m_{\text{Co}} = H_{\text{Co}}$ , como primera aproximación. El coeficiente de campo molecular  $n_{\text{CoCo}}$  es mayor que el coeficiente  $n_{\text{ErCo}}$ , sin embargo, por debajo de  $T_f$ ,  $m_{\text{Er}} \gg m_{\text{Co}}$  y por tanto  $H_{\text{tot}}$  tiene una evolución con la temperatura análoga a  $H_{\text{Er}}$ .

En la figura 6.13 se presenta el momento de Co obtenido a partir de las medidas de XMCD en los umbrales  $L_{2,3}$  a 1 T en función de  $H_{\text{tot}}$ , donde se pueden distinguir tres zonas:

- La zona cercana a  $T_f$ , donde  $H_{\text{tot}} \sim 0$  T y  $m_{\text{Co}} \lesssim 0.2 \mu_B$ .
- Una zona en la que la pendiente de  $m_{\text{Co}}$  con el campo total es menor que en las otras dos zonas, y por tanto la susceptibilidad de la subred de Co es menor. Esta zona se corresponde con la fase paramagnética en la cual la imanación neta de la subred de Co ya está orientada antiparalelamente al momento magnético de Er.
- La fase ferrimagnética, donde  $H_{\text{tot}} > 100$  T y  $m_{\text{Co}} \gtrsim 0.6 \mu_B$ .

De las medidas de XMCD y susceptibilidad se desprende que el momento de Co en fase paramagnética tiene una contribución propia y una inducida, que tienen distinto comportamiento con la temperatura y el campo total. La componente inducida del momento es lineal con el campo, mientras que el momento propio sigue una ley de Brillouin<sup>3</sup>.

En la figura 6.14 está representado  $m_{\text{Co}}$  en función de  $H_{\text{tot}}/T$ . La línea continua es un ajuste de los datos de la zona paramagnética a la suma de una ley de Brillouin (línea discontinua) más una recta (línea de puntos). Se pueden ahora identificar más claramente los tres regímenes en el comportamiento de  $m_{\text{Co}}$ :

- Cuando el campo total  $H_{\text{tot}}$  es casi nulo el momento magnético de Co está dominado por el momento magnético propio, que a partir del ajuste se puede estimar como  $m_{\text{Co}}^{\text{propio}} \approx 0.19 \pm 0.02 \mu_B$ .

<sup>3</sup>La magnetización de un sistema paramagnético de  $N$  átomos con momento angular  $J$  bajo un campo magnético  $B$ , viene dada por:  $M = NgJ\mu_B B_J(x)$ , donde  $x = \frac{gJ\mu_B B}{k_B T}$  y  $B_J(x)$  es la función de Brillouin  $B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$ .

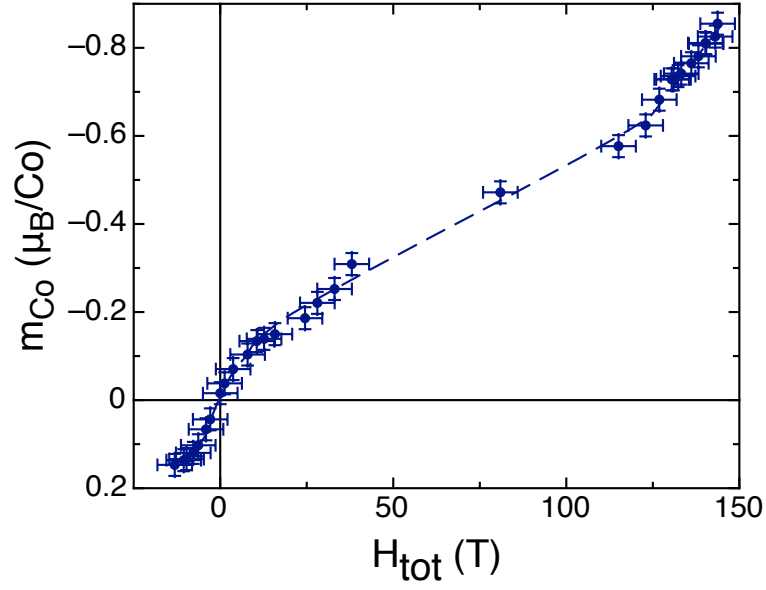


Figura 6.13: Momento de Co obtenido a partir de las medidas de XMCD a 1 T en función de  $H_{\text{tot}}$ .

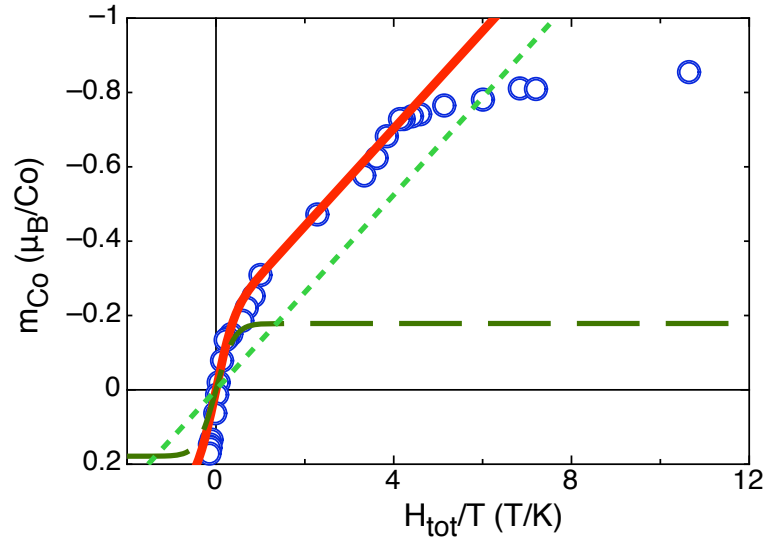


Figura 6.14: Magnetización de la subred de Co en función del campo total actuando sobre los átomos de Co.

- Al aumentar  $H_{\text{tot}}$ , el momento incrementa fuertemente debido a la componente inducida.
- Dentro de la zona ferrimagnética y a partir de  $m_{\text{Co}} \gtrsim 0.75 \mu_B$  el momento de Co está cerca de la saturación.

#### 6.4.2. Cálculo del momento de Co a partir del campo total y la susceptibilidad paramagnética

Finalmente, también es posible estimar el valor del momento magnético propio de Co a partir del valor de  $H_{\text{Co}}$  obtenido a partir de la ecuación (6.15) y la susceptibilidad paramagnética. Dado que en  $T_f$  el campo total sobre los átomos de Co es nulo, es razonable considerar que el momento magnético inducido de Co es nulo y por tanto, que en  $T_f$  el momento magnético únicamente tiene una contribución propia. La susceptibilidad paramagnética de los momentos magnéticos propios de Co  $A'$  obedece una ley de Curie-Weiss con la temperatura:

$$A' = \frac{A}{1 - An_{\text{CoCo}}} = \frac{C}{T - T_{\text{DC}}} \Rightarrow A' = \frac{T_{\text{DC}}}{n_{\text{CoCo}}(T - T_{\text{DC}})} \quad (6.16)$$

donde  $T_{\text{DC}}$  es la temperatura de Vogel-Fulcher, obtenida a partir de los ajustes presentados en la sección 6.3. Introduciendo la relación  $n_{\text{CoCo}} = H_{\text{Co}}/m_{\text{Co}}$  en la ecuación (6.16), se obtiene una expresión para el momento magnético propio de Co en  $T_f$ :

$$m_{\text{Co}} = A' H_{\text{Co}} \frac{T - T_{\text{DC}}}{T_{\text{DC}}} \quad (6.17)$$

que da un valor de  $m_{\text{Co}} \simeq 0.16 \pm 0.02 \mu_B$ , ligeramente inferior al obtenido en las secciones anteriores, pero compatible con las incertidumbres de los resultados.

### 6.5. Conclusiones

El análisis de las medidas de  $\chi(\omega)$ ,  $\chi(T)$ , XMCD y SANS presentadas en este trabajo confirman la existencia de momento magnético propio de Co en la fase paramagnética de  $\text{ErCo}_2$  con un valor de  $\simeq 0.2 \mu_B$ . Este resultado pone fin a la disyuntiva presente en la literatura científica sobre la existencia de momento magnético propio de Co en los compuestos  $R\text{Co}_2$ . Para concluir, la tabla 6.1 repasa las cuatro rutas presentadas en este capítulo con el fin de determinar el momento magnético de Co en fase paramagnética.

Como ya se ha visto la sección 6.3, la diferencia entre los dos primeros métodos deriva de la distinta evolución que tiene la susceptibilidad de Er y Co con la temperatura y la frecuencia de excitación. Por otro lado, el tercer método de los presentados no incluye ni las medidas de susceptibilidad ni el valor de la longitud de correlación obtenido en el capítulo 5, de forma que únicamente a partir de las medidas de XMCD, el valor de  $n_{\text{ErCo}}$  de la literatura y la suposición de que  $H_{\text{Co}} \neq 0$  en  $T_f$  se obtiene el valor de  $m_{\text{Co}}$ . El cuarto método ha sido incluido por completitud, ya que esencialmente combina los métodos anteriores.

Resulta muy interesante comparar estos resultados con los obtenidos me-

Medidas experimentales y modelos		$m_{\text{Co}}(\mu_B)$
$\chi(\omega)$	Ajustes a funciones de Davidson-Cole	$0.24 \pm 0.03$
SANS	Modelo de Ornstein-Zernike para $I_{\text{SANS}}^{\text{magnetico}}$ ( $\xi \sim 8\text{\AA}$ )	
	$\tau$ sigue una ley de Vogel-Fulcher	
	$\chi_{eq}$ de Co obedece ley de Curie-Weiss	
$\chi(T)$	Resta de la contribución Curie-Weiss de Er	$0.22 \pm 0.03$
SANS	Modelo de Ornstein-Zernike para $I_{\text{SANS}}^{\text{magnetico}}$ ( $\xi \sim 8\text{\AA}$ )	
	$\tau$ sigue una ley de Vogel-Fulcher	
	$\chi_{eq}$ de Co obedece ley de Curie-Weiss	
XMCD	$m_{\text{Co}}$ propio sigue una ley de Brillouin	$0.19 \pm 0.02$
	$n_{\text{ErCo}}$ obtenido de la literatura	
$\chi$	$m_{\text{Co}}$ en $T_f$ es propio	$0.16 \pm 0.02$
XMCD	$\tau$ sigue una ley de Vogel-Fulcher	
	$n_{\text{ErCo}}$ obtenido de la literatura	
	$\chi_{eq}$ de Co obedece ley de Curie-Weiss	

Tabla 6.1: Valores obtenidos de  $m_{\text{Co}}$  propio en fase paramagnética mediante las cuatro rutas presentadas en este capítulo y a partir de las medidas de  $\chi(\omega)$ ,  $\chi(T)$ , XMCD y SANS.

dianete diversos cálculos de teoría de bandas que existen en la literatura. Nordsström y colaboradores [143] han realizado cálculos en los compuestos  $R\text{Co}_2$  (donde  $R$  es una tierra rara pesada) con el fin de calcular el momento de Co en fase ordenada. Dichos autores obtienen dos valores para el momento magnético de Co, de bajo y alto espín, para aquellos compuestos formados con  $R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$  y  $\text{Tm}$ . Partiendo de dichos valores, un reciente trabajo de Liu y Altounian [123], calcula la energía y los momentos magnéticos de Co en función del parámetro de red en fase paramagnética y fase ferrimagnética, recuperando los dos estados de espín para los átomos de Co en  $\text{DyCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$  en fase ferrimagnética. Sin embargo, únicamente en  $\text{ErCo}_2$  los dos estados son mínimos de la energía, y por tanto estables. En concreto Liu y Altounian predicen que en  $\text{ErCo}_2$  la transición de primer orden ocurre en dos etapas: al disminuir la temperatura, el estado magnético de la subred de Co evoluciona desde la fase paramagnética, a un estado de bajo espín ( $m_{\text{Co}} = 0.1 \mu_B$ ) e inmediatamente salta a un estado de alto espín ( $m_{\text{Co}} = 1 \mu_B$ ).

La presencia de un momento magnético propio de Co en fase paramagnética de  $\text{ErCo}_2$  avala el citado estudio teórico. Sin embargo, las medidas de susceptibilidad paramagnética y dicroísmo circular magnético en la absorción de rayos X demuestran la existencia de un estado de bajo espín para el Co muy por encima de la transición magnética ( $\gtrsim 70 \text{ K}$  por encima de  $T_c$  a  $0 \text{ T}$  y  $\gtrsim 30 \text{ K}$  por encima de  $T_c$  a  $1 \text{ T}$ ). De forma que el paso del estado de bajo espín al estado de alto espín de Co no ocurre en  $T_c$  como afirman los autores, sino que el estado de bajo espín es estable en la fase paramagnética en un rango amplio de temperaturas.

Las medidas de susceptibilidad presentadas en este capítulo indican la existencia de un proceso dinámico en el compuesto  $\text{ErCo}_2$  dentro de la fase paramagnética. El estudio, tanto de las medidas  $\chi_{AC}(T)$  como de las medidas  $\chi_{AC}(\omega)$ , excluye un proceso dinámico en los átomos aislados de Er o de Co y demuestran que los entes que sufren el proceso de bloqueo son agregados de Co. Por otro lado, las medidas de SANS presentadas en el capítulo 5 han demostrado la existencia de agregados en la fase paramagnética. El análisis conjunto de las medidas de susceptibilidad y SANS determina que en fase paramagnética existen agregados formados por un centenar de átomos de Co en los que no intervienen los átomos de Er. De hecho, la formación de agregados constituidos únicamente por átomos de Co es plausible, debido a que la interacción de intercambio entre los propios átomos de Co es la más intensa dentro del sistema.

Además, las medidas de XMCD presentadas en el capítulo 4 muestran un cambio de signo de la imanación de la subred de Co dentro de la fase paramagnética del compuesto  $\text{ErCo}_2$ , muy por encima de la temperatura de



ordenamiento magnético. Para invertir la orientación del momento magnético de un átomo de Co es necesario vencer la interacción de intercambio entre los propios átomos de Co. Sin embargo, la inversión de la imanación de Co es energéticamente favorable si se forman agregados que inviertan su imanación colectivamente. Por ello, la inversión de la imanación de la subred de Co es únicamente posible gracias a la formación de los agregados de Co.

En conclusión, la presencia de agregados de Co en la fase paramagnética del compuesto  $\text{ErCo}_2$  no solo está ligada a los dos fenómenos observados, uno estático (el cambio de signo de la imanación de la subred de Co) y otro dinámico (la relajación momento magnético de los agregados de Co), sino que además confirma la relación fenomenológica entre los resultados de XMCD y susceptibilidad que proponíamos a partir de la figura 4.19.



## Capítulo 7

# Efectos orbitales

### 7.1. Introducción

En el estudio de los materiales magnéticos, uno de los parámetros físicos más importantes tanto para comprender sus propiedades físicas como sus posibles aplicaciones es la anisotropía magneto-cristalina (AMC), es decir la variación de la energía total con el ángulo que forma la magnetización con los ejes cristalográficos. Desde el punto de vista macroscópico la AMC está fuertemente relacionada con el campo coercitivo, parámetro fundamental en determinadas aplicaciones tecnológicas, mientras que desde el punto de vista microscópico la AMC está relacionada con el momento magnético orbital ( $m_L$ ). Esta última relación fue establecida teóricamente por Bruno en 1989 [11] para monocapas atómicas formadas por metales de transición ferromagnéticos con una única sub-banda de espín no llena. Como se ha adelantado en el capítulo 4, el desarrollo de la técnica XMCD y la aplicación de las reglas de suma [18, 174] permite determinar por separado el momento magnético orbital y de espín de los átomos magnéticos de un compuesto. La posibilidad de determinar experimentalmente  $m_L$ , junto con la mencionada relación entre la anisotropía magneto-cristalina y  $m_L$ , ha despertado un gran interés en la comunidad científica en la última década.

Es bien sabido que  $m_L$  en los metales de transición en estado metálico se encuentra casi cancelado por el efecto del campo cristalino [114]. En sistemas de baja dimensionalidad el entorno es menos eficaz a la hora de cancelar  $m_L$ . De hecho en sistemas como superficies [196], multicapas [181], nanoestructuras [55, 57, 124], cadenas monoatómicas [70, 71] y agregados atómicos [72] se ha observado que el aumento que experimentan tanto la AMC como  $m_L$  en estos sistemas de baja dimensionalidad está relacionado.

Un estudio llevado a cabo por García y colaboradores [73] reveló por primera vez la existencia de importantes efectos orbitales en una transición de fase magnética. En concreto estudiaron la reorientación de espín del compuesto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Este trabajo demostró que la cancelación de momento orbital no sólo es sensible a la dimensionalidad del sistema sino también a los cambios termodinámicos y en concreto a la existencia de transiciones de fase, al menos si éstas modifican la estructura del sistema. En el citado trabajo se demostró la existencia de una inestabilidad orbital en la reorientación de espín que este compuesto presenta a 135 K. En concreto se observó que la cancelación de  $m_L$  de los átomos de Fe es menos efectivo en la zona crítica que fuera de ella. Por otro lado, García y colaboradores evidenciaron una dependencia mutua entre el momento magnético orbital, la anisotropía magnética macroscópica y la distorsión tetragonal que este compuesto sufre en dicha transición.

Uno de los objetivos principales del trabajo presentado en esta memoria es ahondar en la generalización de esa línea de investigación y estudiar la cancelación de  $m_L$  en otro tipo de transiciones de reorientación de espín o de ordenamiento magnético. Para ello se eligió la familia  $R\text{Co}_2$ , con el fin de poder estudiar si este comportamiento está presente en sus transiciones de orden-desorden. La familia de las fases de Laves de Cobalto presenta varias características que le convierten en un buen candidato para dicho estudio:

- Sus temperaturas de transición son accesibles en las instalaciones de sincrotrón (varían entre 30 y 300 K)
- Su sencillez estructural
- El cobalto es un metal con un momento magnético orbital casi anulado.
- Como se ha visto en el capítulo 2, a lo largo de la serie, esta familia presenta una fenomenología variada.

En este capítulo se presenta el estudio del momento magnético orbital y de espín en el compuesto  $\text{ErCo}_2$ . En primer lugar se describen brevemente las reglas de suma y su aplicación a los espectros XMCD en  $\text{ErCo}_2$  (secciones 7.2 y 7.3). Como se ha visto hasta ahora, este compuesto presenta una transición de primer orden al estado ferrimagnético a 34 K (a 1 T). En la sección 7.4 se estudia el comportamiento de los momentos magnéticos orbital y de espín al atravesar esta transición de primer orden. Además, como se ha mostrado en los capítulos 4, 5 y 6, el compuesto  $\text{ErCo}_2$  presenta una fenomenología compleja en su fase paramagnética, en concreto, las medidas de XMCD, SANS y susceptibilidad paramagnética han revelado la existencia de agregados de Co en fase paramagnética. La formación de estos agregados

de Co tienen un papel esencial en las propiedades magnéticas del compuesto y es la causa de que la imanación de la subred de Co sea antiparalela a la de la subred de Er muy por encima de  $T_c$ . En la sección 7.5 se presenta en detalle el comportamiento de los momentos magnéticos orbital y de espín en la fase paramagnética de  $\text{ErCo}_2$ . Cierra este capítulo la sección 7.6, donde se presentan las conclusiones obtenidas de la aplicación de las reglas de suma en el compuesto  $\text{ErCo}_2$ .

## 7.2. Reglas de suma

Las denominadas reglas de suma fueron propuestas en 1992 y 1993 por Thole, Carra y colaboradores [18, 174], y permiten determinar cuantitativamente los momentos magnético orbital ( $m_L$ ) y de espín ( $m_S$ ) por separado. En esta sección se presentan las reglas de suma para los umbrales de absorción  $L_{2,3}$  de los metales de transición (transiciones  $2p \rightarrow 3d$ ). Se pueden encontrar desarrollos más extensos de la teoría del XMCD y las reglas de suma así como de sus aplicaciones en la literatura [67, 116, 166, 168].

En la sección 4.2 se han presentado los fundamentos teóricos del XMCD y las reglas de selección dipolares para las transiciones electrónicas excitadas por luz polarizada circular. Estas reglas de selección establecen que las transiciones  $2p \rightarrow 3d$  excitadas con luz circularmente polarizada presentan polarización de espín. En concreto, la polarización de espín en la transición  $2p_{1/2} \rightarrow 3d$  tiene signo opuesto a la de las transiciones  $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ . En la figura 7.1 se presenta el espectro dicróico para una muestra hipotética únicamente con momento magnético de espín ( $a$ ) y su integral ( $d$ ), donde se puede ver que la señal XMCD en el umbral  $L_3$  tiene la misma magnitud pero distinto signo que en el umbral  $L_2$ , de forma que la integral del XMCD es cero a una energía superior a los dos umbrales.

Por otra parte, la absorción de fotones circularmente polarizados implica, debido a las reglas de selección, un cambio de momento angular  $\Delta m = \pm 1$  y por tanto que las transiciones  $2p \rightarrow 3d$  además presentan polarización respecto al momento orbital. Tanto la transiciones  $2p_{1/2} \rightarrow 3d$  como las  $2p_{3/2} \rightarrow 3d$  muestran el mismo signo de polarización orbital. En la figura 7.1 se presenta un espectro dicróico para una muestra hipotética únicamente con momento magnético orbital ( $b$ ) y su integral ( $e$ ). La señal XMCD tiene el mismo signo en ambos umbrales, siendo la integral de la señal dicróica el doble en el umbral  $L_3$  que el umbral  $L_2$  debido a las ocupaciones relativas de los estados  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$ .

Gracias a la diferencia en el comportamiento de la polarización de espín y

orbital en los umbrales  $L_2$  y  $L_3$ , las contribuciones de los momentos magnéticos de espín y orbital definen una base ortonormal para los espectros XMCD y por tanto, cualquier espectro experimental puede ser descrito sin ambigüedad como una combinación lineal de las funciones base orbital y de espín. En la parte inferior de la figura 7.1 se muestran un espectro típico (c) y su integral (e) para un metal de transición.

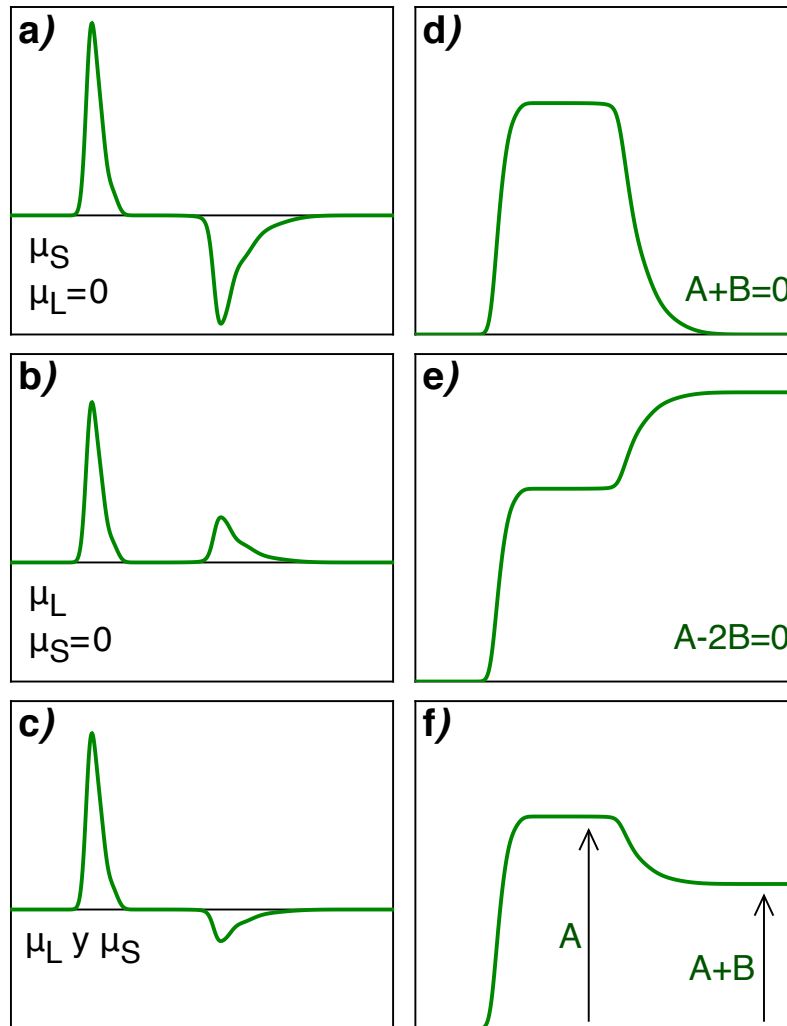


Figura 7.1: Esquema ilustrativo de la separación de un espectro de XMCD en espectros derivados de un momento magnético únicamente con espín (a) y otro sólo con momento orbital (b). El espectro dicroico del panel c) es una combinación lineal de los dos anteriores. A la derecha de los espectros se puede ver su integral.

Si se descompone el espectro XMCD en sus componentes de espín (*a*) y orbital (*b*) se puede determinar  $m_L$  y  $m_S$ , como describen cuantitativamente las reglas de suma:

$$m_L = \frac{-2n_h}{3C}(A+B)\mu_B \quad (7.1)$$

$$m_{S_{\text{eff}}} = \frac{-n_h}{C}(A-2B)\mu_B \quad (7.2)$$

donde  $A$  y  $B$  son, respectivamente, las áreas de los picos dicroicos en los umbrales  $L_3$  y  $L_2$ ,  $C$  es la integral de la absorción una vez substraída la contribución de las transiciones al continuo,  $n_h$  es el número de huecos en la banda de valencia  $3d$  y  $m_{S_{\text{eff}}}$  es espín efectivo, que incluye el momento de espín  $m_S$  más una contribución debida al término magnético dipolar  $T_z$ :

$$m_{S_{\text{eff}}} = m_S + \frac{7}{2}T_z \quad (7.3)$$

En los sistemas cúbicos metálicos  $3d$ , el término magnético dipolar  $T_z$  es cero, por lo que de aquí en adelante nos referiremos a  $m_{S_{\text{eff}}}$  como  $m_S$ .

En la derivación de las reglas de suma se asumen varias simplificaciones:

- Las transiciones se dan entre átomos libres
- Los niveles  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$  estan completamente separados en energía
- Polarización circular completa para los rayos X
- Total alineación entre la helicidad del fotón y la imanación de la muestra.

A pesar de estas simplificaciones, las reglas de suma han sido utilizadas con éxito en numerosos sistemas para determinar los momentos magnéticos y de espín en sistemas formados con metales de transición  $3d$  [33, 124, 167, 182].

### 7.3. Aplicación de las Reglas de Suma en ErCo<sub>2</sub>

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la aplicación de las reglas de suma a los espectros de dicroísmo circular magnético en los umbrales  $L_{2,3}$  de Co realizados en el compuesto ErCo<sub>2</sub> a 1 T. Los espectros de XMCD así como las condiciones de medida han sido presentados en el capítulo 4. El objetivo de este nuevo tratamiento es estudiar la evolución con la temperatura de los momentos magnéticos orbital y de espín en las proximidades de la transición de orden magnético y en fase paramagnética.

La integración de los espectros y la aplicación de las reglas de suma se realiza sobre los espectros dicroicos obtenidos a partir de las medidas de absorción una vez normalizadas como se describe en la sección 4.3. Las figuras 4.13 y 4.14 muestran ejemplos ilustrativos de espectros XMCD en los umbrales  $L_{2,3}$  de Co en  $\text{ErCo}_2$  una vez normalizados.

La integral de la señal de absorción se obtiene a partir del promedio de las absorciones medidas con luz polarizada circularmente a derechas y a izquierdas, una vez substraída la contribución de las transiciones al continuo. El valor de la integral de la absorción  $C$  se evalúa en una energía  $E_c$  por encima de la energía del umbral  $L_2$  donde la integral es constante. La integral del pico  $L_3$  ( $A$ ) se evalúa desde una energía  $E_a$  por debajo de la energía del umbral  $L_3$  en la que el dicroísmo es nulo hasta la energía en la que la señal XAS entre  $L_3$  y  $L_2$  es mínima ( $E_b$ ). La integral del pico  $L_2$  ( $B$ ) se evalúa desde  $E_b$  hasta  $E_c$ , donde el dicroísmo es nulo. De esta manera, la función integral de XMCD toma el valor  $A$  en  $E_b$  y  $A+B$  en  $E_c$ . En la figura 7.2 se muestra un espectro de

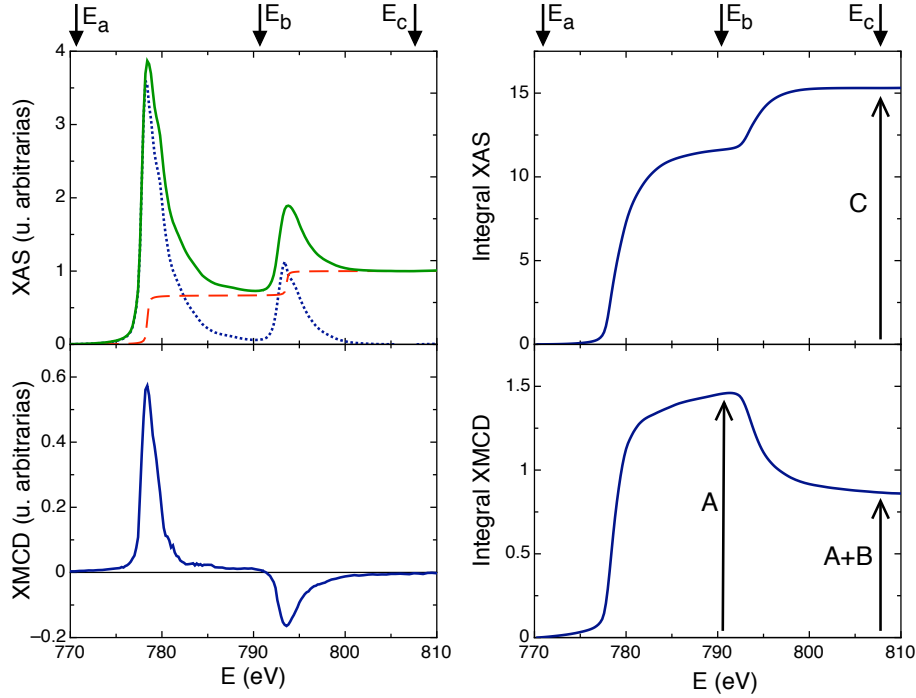


Figura 7.2: Arriba izquierda: XAS (línea continua), función escalón con alturas relativas 2:1 (línea discontinua) y absorción en el umbral  $L_{2,3}$  (línea punteada) una vez substraída la contribución de las transiciones al continuo a la señal XAS (función escalón). Arriba derecha: integral de la señal de absorción. Abajo: XMCD (izquierda) y su integral (derecha). Las energías entre las que se evalúan las integrales para aplicar las reglas de suma (ver texto) están indicadas en la parte superior de la figura.



absorción promedio, la contribución del continuo a la absorción (que se estima por una función escalón doble), la absorción una vez substraída la contribución de las transiciones al continuo (arriba izquierda), el espectro dicroico (abajo izquierda) y las integrales de los dos últimos (derecha).

Cabe recordar que, los espectros han sido escalados de forma que la suma de los momentos de Co y Er obtenidos a partir de las medidas de XMCD reproducen la imanación macroscópica, como se ha expuesto en la sección 4.3. En concreto, las medidas realizadas en la fase ferrimagnética se han escalado de modo que los valores de los momentos resultantes son los determinados por difracción de neutrones. En consecuencia, los valores de  $m_L$  y  $m_S$  obtenidos a partir de la aplicación de las ecuaciones (7.1) y (7.2) tienen unidades de momento magnético, i.e. incluyendo implícitamente el número de huecos  $n_h$ .

Como evidencia la figura 4.14, la intensidad de la señal dicroica en las proximidades de  $T_f$  disminuye fuertemente y por tanto la relación señal-ruido empeora. En las temperaturas en las que la señal dicroica es tan pequeña que el ruido alcanza un valor de aproximadamente un 10 % de la señal máxima, la evaluación de la integral es muy delicada. El error en la función integral se incrementa especialmente en las regiones de energía en las que el dicroísmo es cero. En estos casos, asumiendo que la forma de los picos en  $L_3$  y  $L_2$  es la misma para todas las temperaturas y que únicamente cambia la intensidad de los picos XMCD, los espectros dicroicos han sido ajustados a la suma de dos picos con la misma dependencia con la energía que los picos de XMCD tomados en las proximidades de  $T_c$ , donde la señal es mucho mayor que el ruido (el ruido es menor de un 1 % de la señal máxima).

En la figura 7.3 se muestra un espectro XMCD con una buena relación señal-ruido y su ajuste a una función fenomenológica compuesta de seis gaussianas, tres para cada umbral (función  $F_{L_3}$  para el umbral  $L_3$  y  $F_{L_2}$  para el umbral  $L_2$ ). Los picos  $L_3$  y  $L_2$  de los espectros tomados en las proximidades de  $T_f$  se ajustan por separado a la misma combinación de tres gaussianas, es decir, el espectro se ajusta a una función  $aF_{L_3} + bF_{L_2}$  donde  $a$  y  $b$  son los parámetros de ajuste. La integral se evalúa sobre la función ajustada, logrando una mejora significativa en los resultados ya que no se ven afectados por el ruido en las regiones de energía en las que el dicroísmo es nulo. A partir de estos ajuste y sus integrales es posible evaluar  $m_L$  y  $m_S$  en las proximidades de  $T_f$ .

#### 7.4. Momento magnético orbital y de espín en la transición ferrimagnética

En la figura 7.4 se muestran ejemplos de espectros dicroicos a 1 T y sus integrales en la fase ferrimagnética (13 K), en la transición (34 K) y en fase paramagnética (40, 59 y 66 K). A partir de las integrales de los espectros y utilizando las ecuaciones (7.1) y (7.2) se obtiene la evolución con la temperatura del momento magnético orbital, de espín y su suma. El resultado se puede observar en la figura 7.5, donde se han representado  $m_L$  y  $m_S$  y la suma de ambos. Naturalmente, la suma del momento orbital y de espín es el momento magnético total de Co a 1 T ya mostrado en las figuras 4.15 y 4.16.

El momento magnético total tiene dos saltos, uno en la transición ferrimagnética ( $T_c$ ) y otro en la temperatura en la que la magnetización de la subred de Co invierte su signo ( $T_f$ ), ambos descritos en el capítulo 4. Tanto el momento magnético de espín como el orbital también presentan dichos saltos abruptos en las proximidades de  $T_c$  y de  $T_f$ . Los momentos magnéticos orbital y de espín son antiparalelos al campo magnético aplicado a temperaturas inferiores a  $T_f$  y paralelos al campo aplicado por encima de  $T_f$ , i.e. en las proximidades de  $T_f$  ambas magnitudes cambian de signo. El alineamiento paralelo de  $m_L$  y  $m_S$  tanto en fase ferrimagnética como en fase paramagnética está en acuerdo con

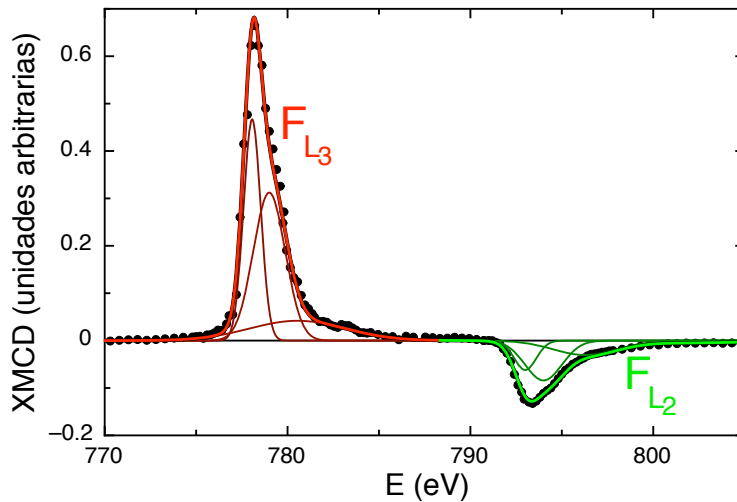


Figura 7.3: Espectro XMCD con una buena relación señal-ruido y su ajuste a una función compuesta de seis gaussianas, tres para cada umbral (función  $F_{L_3}$  para el umbral  $L_3$  y  $F_{L_2}$  para el umbral  $L_2$ )

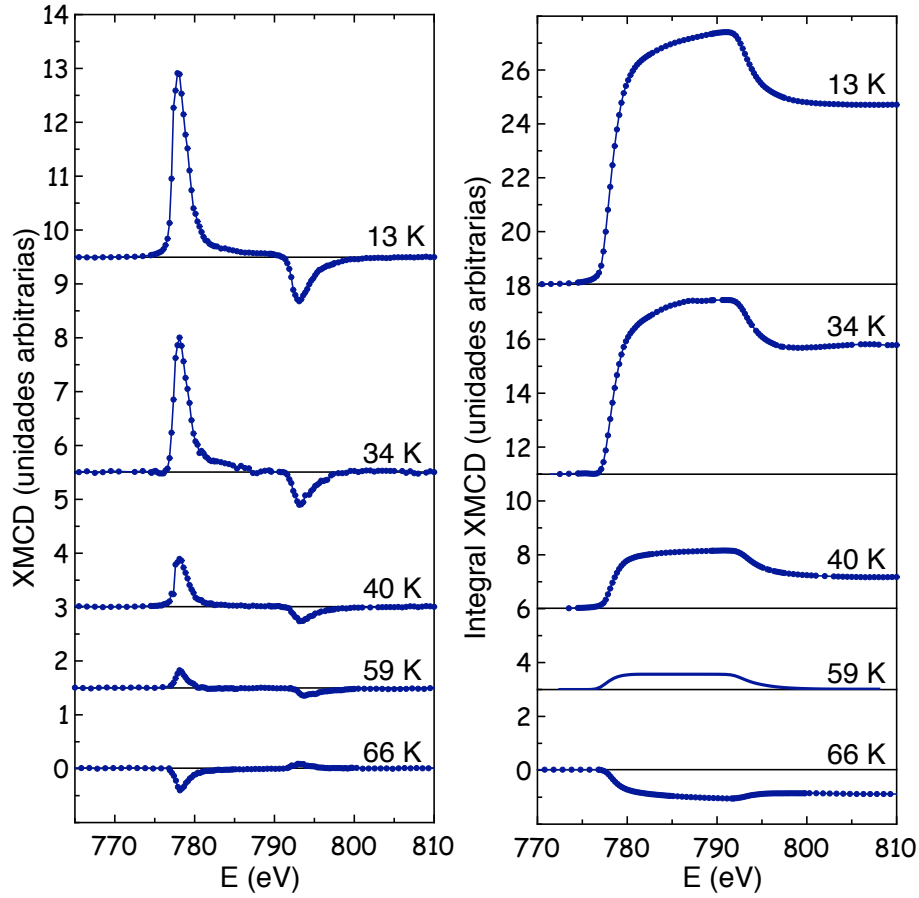


Figura 7.4: XMCD (izquierda) e integral de los espectros dicroicos (derecha) a 1 T a 13, 34, 40, 59 y 66 K.

lo predicho por la tercera regla de Hund<sup>1</sup> ya que el Co es un metal con la banda 3d más que medio llena.

La transición ferrimagnética de primer orden del compuesto  $\text{ErCo}_2$  viene acompañada por fuertes efectos magneto-volumicos. En concreto, por debajo de la temperatura de ordenamiento magnético Givord y colaboradores observaron una fuerte magnetostricción anisótropa espontánea [84]. Puesto que no se han observado dichos efectos en el compuesto  $\text{ErNi}_2$  y el momento magnético de Er no cambia en la transición de fase, la aparición de magnetostricción anisótropa en  $T_c$  no se puede atribuir únicamente al momento magnético or-

<sup>1</sup>Tercera regla de Hund: en el estado fundamental del átomo y una vez satisfechas las dos primeras reglas, los electrones se colocan en las capas electrónicas de forma que el valor del momento angular total  $J$  sea igual a  $|L - S|$  si la capa está menos que medio llena y  $L + S$  cuando la capa está más que medio llena.

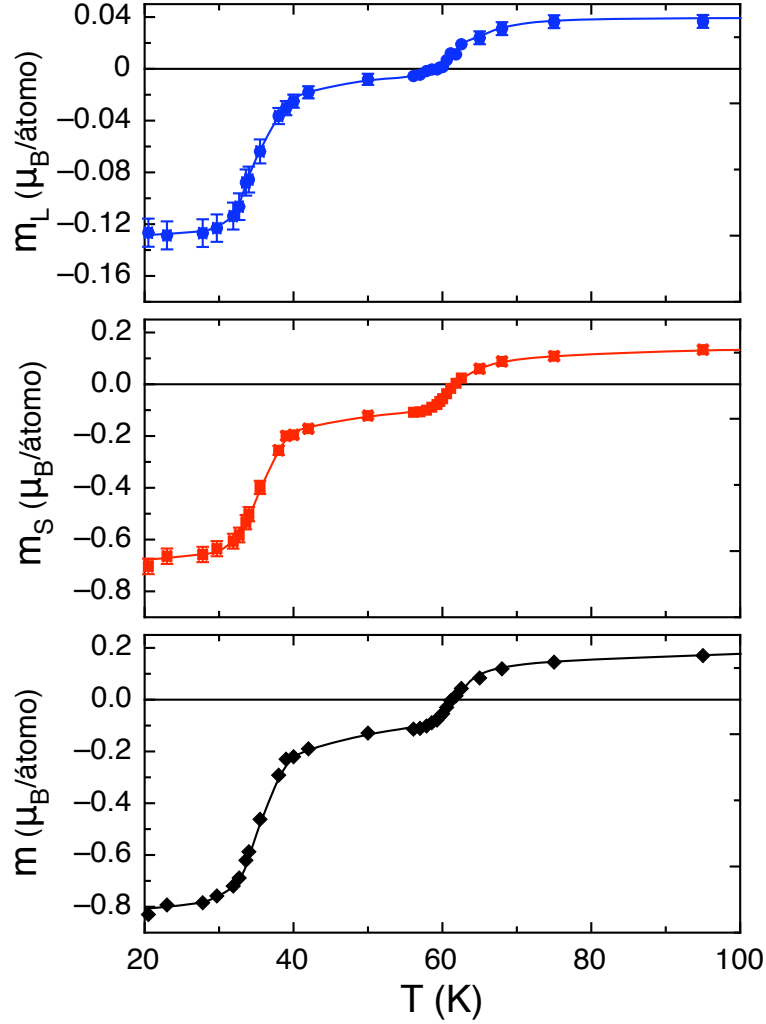


Figura 7.5: Momento magnético orbital, de espín y total de Co en función de la temperatura a 1 T.

bital de Er y por tanto deben estar íntimamente relacionada con el carácter metamagnético de la banda  $3d$  de Co [120]. De hecho, Hirosawa y Nakamura, mediante medidas de resonancia magnética nuclear, han observado la existencia de una contribución orbital de Co a la magnetización total en fase ferrimagnética de  $0.1 \mu_B$  [103].

Nuestros resultados confirman la existencia de una contribución orbital de  $0.12 \mu_B$  en la fase ferrimagnética y demuestran la existencia de una pequeña contribución orbital de Co en la fase paramagnética  $< 0.04 \mu_B$  (panel superior de la figura 7.5). El salto que el momento magnético orbital de Co presenta en

la temperatura de ordenamiento magnético está relacionado con la distorsión estructural que el compuesto  $\text{ErCo}_2$  tiene en  $T_c$ . Como se ha visto en la sección 7.1, este fenómeno ya ha sido observado en la transición de reorientación de espín que el compuesto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  tiene en  $T = 135$  K. Ambos resultados confirman la relación que establecen la teoría entre  $m_L$  y la AMC [11]. Por otro lado, como se verá en más detalle en la sección 7.5, no se observa una pérdida de proporcionalidad entre  $m_L$  y  $m_S$  en  $\text{ErCo}_2$  en la transición metamagnética que la banda de Co tiene en  $T_c$ .

## 7.5. Momento magnético orbital y de espín en fase paramagnética

Si se observan en detalle las integrales de los espectros dicroicos representados en la figura 7.4 (izquierda), se puede ver como su forma cambia al variar la temperatura, i.e. los valores de  $A$  y  $B$  de las ecuaciones (7.1) y (7.2) no son proporcionales. Este hecho indica que  $m_L$  y  $m_S$  evolucionan de distinta manera con la temperatura. En la figura 7.6 se puede ver la evolución de  $m_L$  y  $m_S$  en función de la temperatura en las proximidades de  $T_f$ . Es evidente a partir esta última figura que existe una región de 2 K en la que  $m_L$  y  $m_S$  se encuentran antiparalelos, es decir, una región en la que no se cumple la tercera regla de Hund.

En la sección 7.2 se ha visto como los espectros dicroicos se pueden escribir como una combinación lineal de un espectro debido solo a momento magnético de espín y otro debido únicamente a momento magnético orbital. Es fácil por tanto simular la evolución de los espectros dicroicos en un sistema en el que  $m_L$  y  $m_S$  están desacoplados y evolucionan de distinta manera con un parámetro, por ejemplo la temperatura. En la figura 7.7 se han representado la evolución con la temperatura de los espectros dicroicos de un sistema magnético con momento orbital y de espín alineados antiparalelamente al campo magnético aplicado a baja temperatura y paralelamente al campo magnético aplicado a alta temperatura. En la simulación se ha supuesto que la evolución con la temperatura tanto de  $m_L$  como de  $m_S$  es lineal pero con distintos coeficientes de forma que su paso por cero ocurre a distinta temperatura. A la izquierda de las simulaciones de la figura 7.7 se pueden ver algunos ejemplos de espectros experimentales medidos en  $\text{ErCo}_2$  en las proximidades de  $T_f$ .

En las curvas ① y ② de la figura 7.7, el momento magnético de Co es antiparalelo al campo (fase ferrimagnética o paramagnética por debajo de  $T_f$ ) mientras que en las curvas ③, ④, ⑤ y ⑥ el momento de Co es paralelo a  $H$  (fase paramagnética por encima de  $T_f$ ). Las curvas ⑦, ⑧ y ⑨ simulan

espectros de XMCD y sus integrales en la región en la que  $m_L$  y  $m_S$  son antiparalelos (en concreto  $m_L \leq 0$  y  $m_S \geq 0$ ). Las curvas © ( $m_L = 0$ ) y © ( $m_S = 0$ ) limitan la región de temperaturas en la cual se viola la tercera regla de Hund.

Es necesario resaltar que las reglas de Hund se desarrollan en un modelo atómico y, en principio sólo son válidas para átomos aislados. No obstante, el origen microscópico de las reglas de Hund está siempre presente en los sólidos, i.e. el acoplo espín-órbita sigue jugando un papel muy importante independientemente del resto de campos presentes en el sólido. De hecho son muy escasos los sistemas en los que se ha encontrado que el momento orbital y de espín no están alineados como predice la tercera regla de Hund. En concreto, se ha predicho teóricamente una pseudo-violación de la tercera regla de Hund para momentos inducidos en uranio [105] y en  $\text{VAu}_2$  ordenado magnéticamente [69, 68]. La primera observación experimental de este fenómeno fue llevada a cabo por Wilhelm y colaboradores en 2001 mediante medidas de XMCD en estructuras de multicapas de Fe/W [193]. La capa 5d de los átomos de W está menos de semillena, por lo que la tercera regla de Hund predice que sus momentos orbital y de espín se alinean antiparalelos. Sin embargo las medidas de XMCD revelaron un alineamiento paralelo de  $m_L$  y  $m_S$  en los átomos de wolframio. Wilhelm y colaboradores evidenciaron que el acoplo

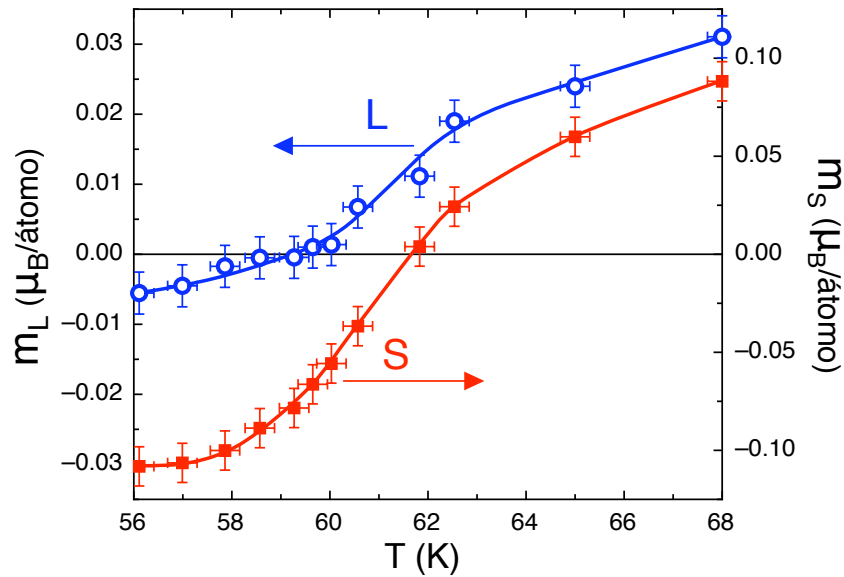


Figura 7.6: Evolución con la temperatura de  $m_L$  y  $m_S$  a 1 T en las proximidades de  $T_f$ , obtenidos a partir de la aplicación de las reglas de suma en los umbrales  $L_{2,3}$  de Co en  $\text{ErCo}_2$ .

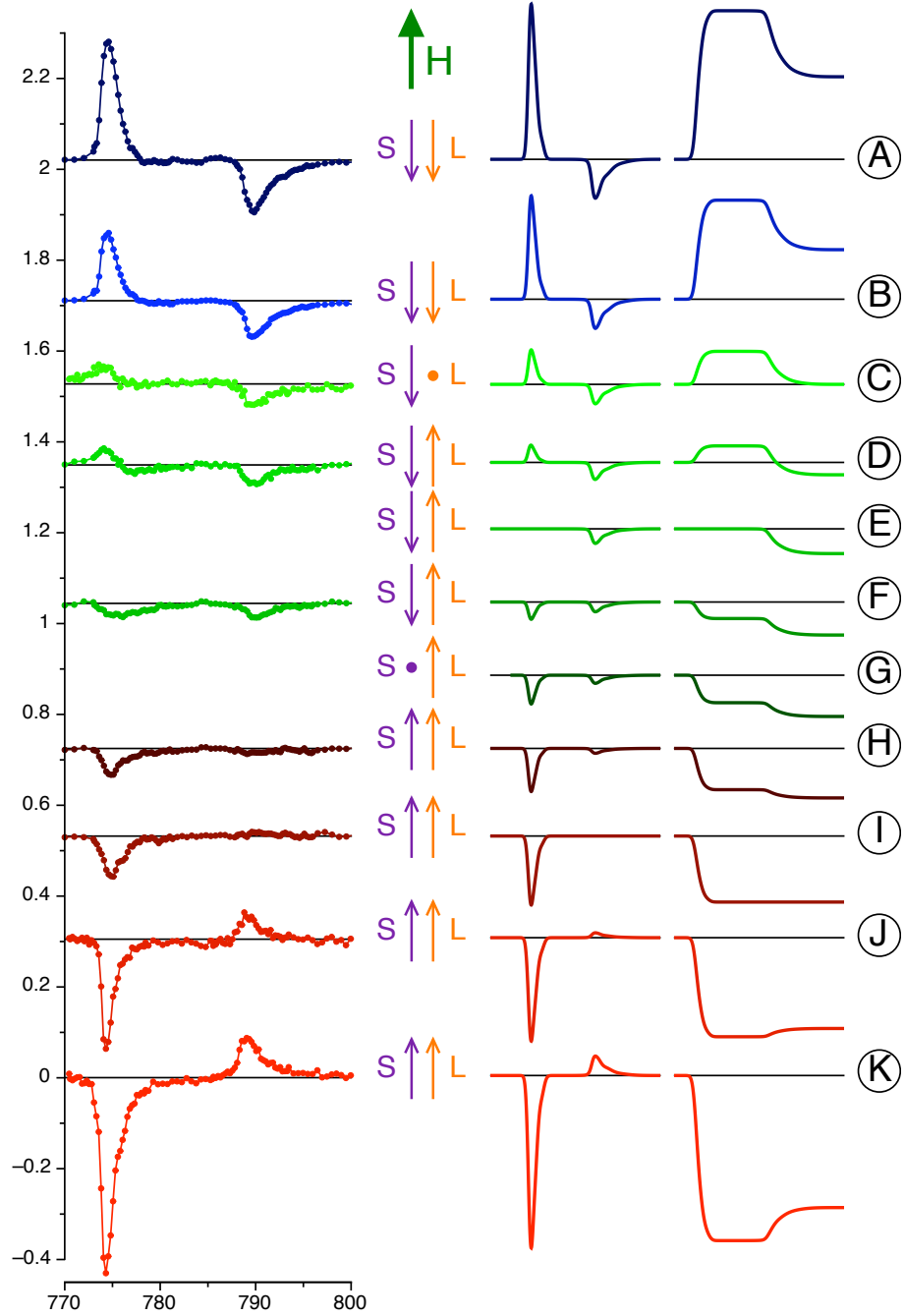


Figura 7.7: Derecha: XMCD en los umbrales  $L_{2,3}$  de Co en  $\text{ErCo}_2$  a 1 T a distintas temperaturas cercanas a  $T_f$ . Izquierda: Simulación de espectros XMCD y sus integrales en un sistema magnético con momento orbital y de espín alineados como muestran las flechas representadas en el centro.

espín-órbita interatómico en la frontera entre dos superficies puede dar lugar a un alineamiento entre  $m_L$  y  $m_S$  contrario al que predice la tercera regla de Hund para un modelo atómico.

La pseudo-violación de la tercera regla de Hund observada en  $\text{ErCo}_2$  tiene dos características muy diferentes a las del sistema de multicapas de Fe/W:  $\text{ErCo}_2$  es un sistema masivo y el alineamiento relativo entre  $m_L$  y  $m_S$  evoluciona con la temperatura, es decir, la existencia de una región de temperaturas en la que  $m_L$  y  $m_S$  son antiparalelos se debe a la evolución con la temperatura de los campos internos (además del campo aplicado) que actúan sobre los momentos de Co. Veamos cuál es la causa de la violación de la tercera regla de Hund observada estudiando los campos que actúan sobre los momentos magnéticos orbital y de espín de Co en  $\text{ErCo}_2$ .

En primer lugar, cabe recordar que las medidas de SANS y susceptibilidad magnética presentadas en los anteriores capítulos demuestran la existencia de agregados de Co en las proximidades de  $T_f$ . De hecho, como ya se ha expuesto, la existencia de estos agregados es necesaria para que resulte favorable energéticamente que los momentos de Co cambien su orientación relativa al campo magnético externo en  $T_f > T_c$ . Dentro de los agregados, el campo molecular creado por los momentos de Co sobre un átomo de Co tiene siempre el signo de momento magnético de espín de dicho átomo, i.e. favorece el acoplo entre los espines de Co de un mismo agregado.

Sobre los momentos magnético orbital y de espín de un átomo de Co de  $\text{ErCo}_2$  actúan distintos campos que compiten entre sí, como se presenta esquemáticamente en la figura 7.8 para tres temperaturas distintas:  $T < T_f$  (panel 1 en la figura 7.8),  $T \sim T_f$  (panel 2) y  $T > T_f$  (panel 3).

Sobre la componente orbital del momento magnético (L) actúa:

- El campo aplicado ( $H_{\text{apl}}$ ), que define la dirección positiva para los momentos y campos.
- Un campo efectivo de acoplo espín-órbita intra-atómico ( $H_{L-S} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ ), que tiende a alinear los momentos magnéticos orbitales en la misma dirección que los de espín.  $H_{L-S}$  aumenta al disminuir la temperatura debido a la creación de momento magnético de Co al aproximarse a  $T_c$  (ver capítulo 6).

Sobre el espín (S) actúa:

- $H_{L-S}$ , que tiende a alinear los momentos magnéticos S en la misma dirección que L.



- El campo total ( $H_T$ ), que es suma de tres campos:
  - El campo aplicado  $H_{apl}$ .
  - El campo de intercambio creado por los momentos de Er sobre el espín de Co ( $H_{S-S}^{Er}$ ).  $H_{S-S}^{Er}$  tiene siempre el signo contrario a  $H_{apl}$  y disminuye según aumenta la temperatura debido a que los momentos de Er se desordenan.
  - El campo de intercambio creado por los momentos de Co sobre el espín de Co ( $H_{S-S}^{Co}$ ). Dado que en las proximidades de  $T_f$  los átomos se encuentran en agregados, el signo de  $H_{S-S}^{Co}$  no juega un papel esencial en el balance entre campos que actúan sobre el espín, ya que  $H_{S-S}^{Co}$  siempre tiene el mismo signo que S dentro de un mismo agregado.  $H_{S-S}^{Co}$  tiene siempre la dirección del campo dominante y por tanto estabiliza la dirección de S.

Como ya se ha visto anteriormente, el coeficiente del campo molecular  $n_{CoCo}$  es mayor que el coeficiente  $n_{ErCo}$ . No obstante, los valores que toman  $H_{S-S}^{Co}$  y  $H_{S-S}^{Er}$  en las proximidades de  $T_f$  son comparables ya que el momento de Co es menor que el de Er.

Veamos la evolución con la temperatura de L y S a través de  $T_f$  teniendo en cuenta los campos que actúan sobre un átomo de Co (de izquierda a derecha en la figura 7.8).

- 1 En la fase ferrimagnética, L y S están paralelos entre sí y antiparalelos al campo magnético aplicado. Sobre S actúan  $H_T$  y  $H_{L-S}$ , ambos en la misma dirección. A  $H_T$  contribuyen  $H_{S-S}^{Er}$ ,  $H_{S-S}^{Co}$  con el mismo signo y  $H_{apl}$  con signo opuesto. Sobre L actúa  $H_{apl}$  y  $H_{L-S}$ , dominando  $H_{L-S}$ .
- 2 Según se aumenta la temperatura, tanto  $H_{L-S}$  como  $H_{S-S}^{Er}$  y  $H_{S-S}^{Co}$  se hacen más pequeños. En las proximidades de  $T_f$ ,  $H_{L-S}$  se hace tan pequeño que  $H_{apl}$  domina sobre él, y el momento magnético L invierte su dirección. Al voltear L, el campo  $H_{L-S}$  que actúa sobre S cambia de signo, sin embargo  $H_T$  domina sobre  $H_{L-S}$ , y por tanto S no invierte su signo. Esta es la región la que se viola la tercera regla de Hund.
- 3 A una temperatura dada, la competición entre los campos que actúan sobre S favorece que, dentro de los agregados, S invierta su dirección y se alinee paralelo a L y a  $H_{apl}$ . Una vez que S ha volteado, su dirección se estabiliza, ya que entonces  $H_{S-S}^{Co}$  cambia de signo, provocando que otros agregados en el sistema se den la vuelta. Todo ello da lugar a un efecto de avalancha que se refleja en la brusca evolución de S con la temperatura mostrada en la figura 7.5. A altas temperaturas, L y S dentro de un

átomo de Co son paralelos y positivos, el campo magnético dominante es  $H_{\text{apl}}$ . En esta situación  $H_{L-S}$  y  $H_{S-S}^{\text{Co}}$  son también positivos y se suman a  $H_{\text{apl}}$ . Tanto la magnitud de  $H_{S-S}^{\text{Er}}$  como la de  $H_{S-S}^{\text{Co}}$  es pequeña ya que los momentos de Er y de Co están casi completamente desordenados.

En conclusión, S cambia su signo a una temperatura superior a la que lo hace L. La diferencia de temperatura en principio dependerá de las condiciones de medida, como el campo aplicado. En la figura 7.6 se puede observar que, para las medidas tomadas a 1 T calentando desde la fase ferrimagnética, la región de temperaturas en la que L y S se encuentran antiparalelos es de 2 K. Cabe resaltar que el esquema de campos descrito no sólo describe la fenomenología observada en el compuesto  $\text{ErCo}_2$ , sino que también excluye la posibilidad de que  $m_S$  pase por cero a más baja temperatura que  $m_L$  tanto enfriando como calentando.

La relación entre el momento magnético orbital y el momento magnético de espín se puede ver más claramente en la figura 7.9, donde está representado

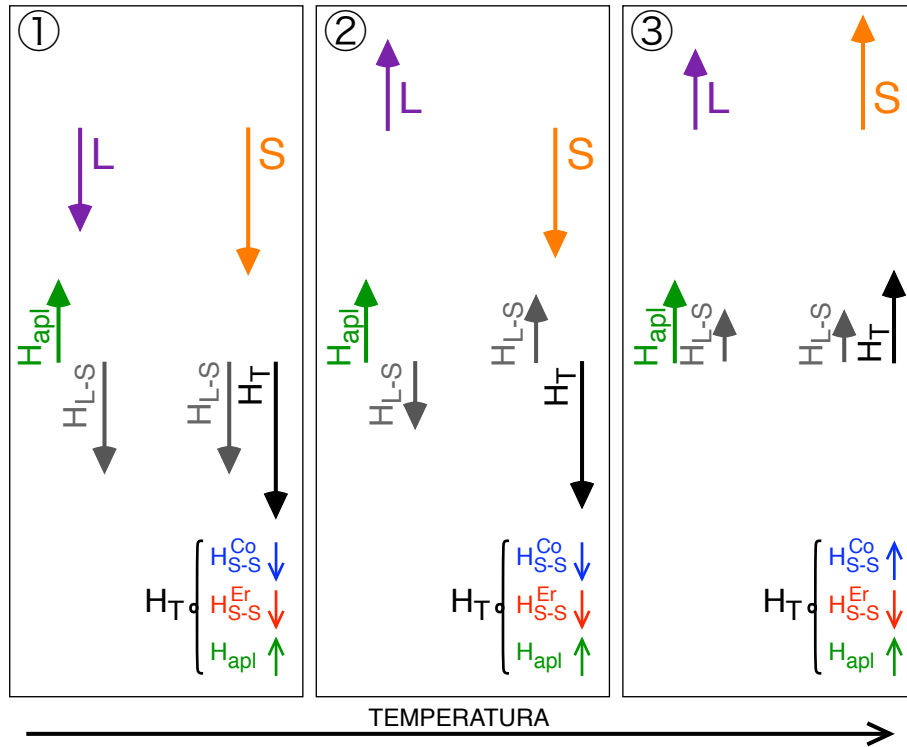


Figura 7.8: Esquema de los campos que actúan sobre el espín (S) y el momento magnético orbital (L) de un átomo de Co de  $\text{ErCo}_2$  para tres temperaturas distintas:  $T < T_f$  (panel 1),  $T \sim T_f$  (panel 2) y  $T > T_f$  (panel 3)

$m_L$  frente a  $m_S$ , con la temperatura como parámetro implícito. Los cuadrantes primero y tercero son aquellos en los que se cumple la tercera regla de Hund, i.e.  $m_L$  y  $m_S$  se disponen paralelamente. En el segundo cuadrante,  $m_L$  es positivo mientras que  $m_S$  es negativo. El cuarto cuadrante ( $m_L$  negativo y  $m_S$  positivo) está excluido en este compuesto como se ha explicado. La relación entre  $m_L$  y  $m_S$  es lineal, lo que indica la disposición antiparalela de  $m_L$  y  $m_S$  en las proximidades de  $T_f$  no es un efecto local debido al cambio de dirección de la imanación de Co sino uno global, debido a la suma de las interacciones presentes en el compuesto  $\text{ErCo}_2$  en todo el rango de temperaturas.

Un indicio de nuestros resultados fue obtenido por Hirosawa y Nakamura en 1982 en los compuestos  $\text{ErCo}_2$ ,  $\text{PrCo}_2$  y  $\text{TmCo}_2$  [104]. A partir de medidas de resonancia magnética nuclear, los autores obtienen la relación entre  $m_L$  y  $m_S$  en la fase paramagnética de los tres compuestos. En una representación de  $m_L$  frente a  $m_S$  los autores encuentran un rango de valores dentro del segundo cuadrante, i.e.  $m_L$  y  $m_S$  antiparalelos, aunque dichos valores son un orden de magnitud menor que los mostrados en la figura 7.9. Esta diferencia puede

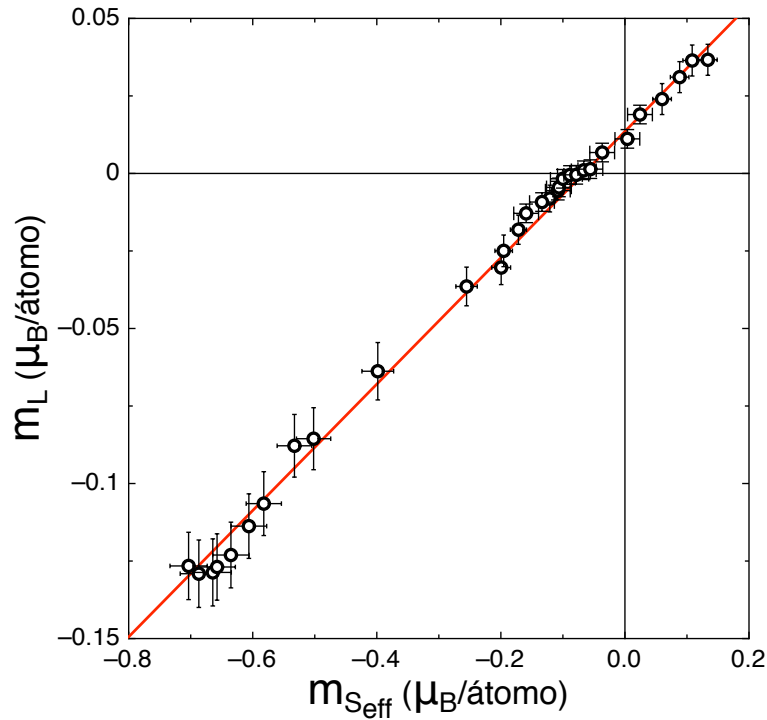


Figura 7.9: Momento orbital frente al momento de espín de la banda 3d de Co en  $\text{ErCo}_2$  a  $H = 1$  T. La temperatura es un parámetro implícito y aumenta de izquierda a derecha. La línea continua es un ajuste lineal de los datos experimentales.

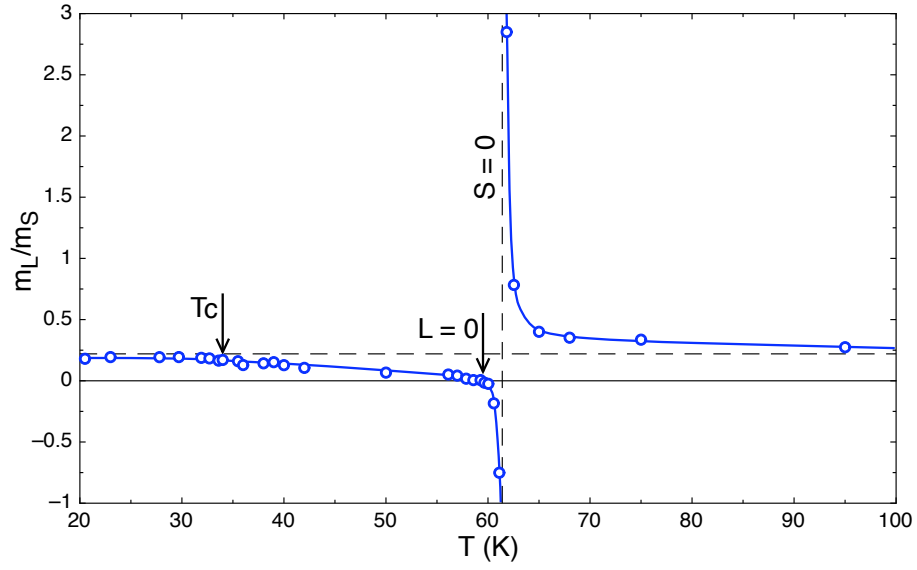


Figura 7.10: Evolución con la temperatura del cociente del momento orbital y el momento de espín de la banda  $3d$  de Co en  $\text{ErCo}_2$ , obtenido a partir de la aplicación de las reglas de suma a las medidas de XMCD en los umbrales  $L_{2,3}$  de Co a  $H = 1$  T.

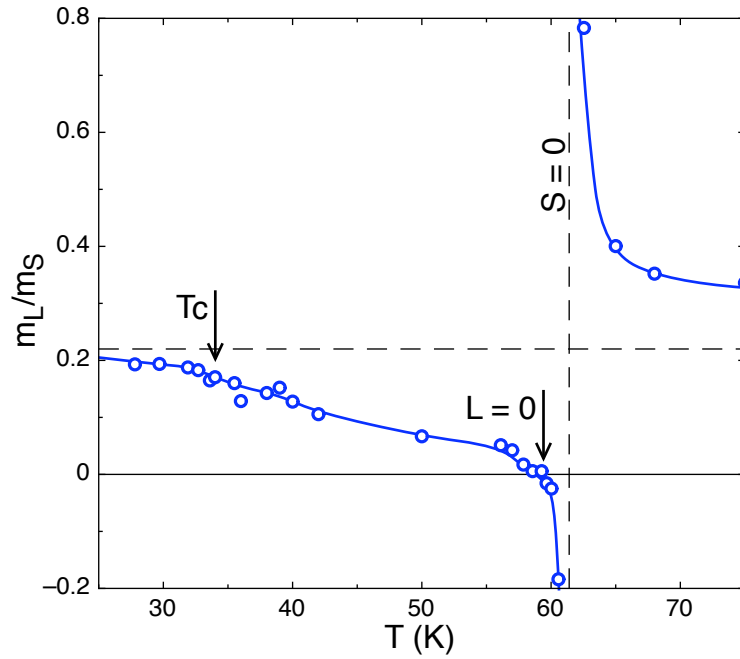


Figura 7.11: Evolución con la temperatura de  $m_L/m_S$  de Co en  $\text{ErCo}_2$  en las proximidades de  $T_f$  a  $H = 1$  T.

estar originada en las distintas condiciones de medida o de la temperatura, no mencionadas en la referencia.

Sorprendentemente, los autores no resaltan su resultado y, para nuestro conocimiento, el trabajo ha pasado completamente desapercibido para la comunidad científica, no habiendo sido citado ni cuando se han publicado predicciones de la pseudo-violación de la regla de Hund ni cuando se publicó por primera vez una evidencia experimental de la misma.

Es interesante observar el comportamiento de  $m_L/m_S$  frente a la temperatura, mostrado en las figuras 7.10 y 7.11. El valor de  $m_L/m_S$  es aproximadamente constante y positivo en la fase ferrimagnética y empieza a decrecer suavemente por encima de  $T_c$ , hasta que  $m_L$  se hace cero. Entonces,  $m_L/m_S$  se hace negativo y diverge cuando  $m_S$  se hace nulo. Por encima de ese punto,  $m_L/m_S$  vuelve a ser positivo y disminuye hasta volver a tomar valores cercanos a los que toma en fase ferrimagnética, es decir al valor que determina el campo cristalino. Cabe resaltar que partiendo de bajas temperaturas,  $m_L/m_S$  se aparta del valor determinado por el campo cristalino muy por debajo de  $T_f$ . Esto vuelve a resaltar el insólito comportamiento de  $m_L$  y  $m_S$  en las proximidades de  $T_f$  lo causa la competición entre las interacciones que actúan sobre los átomos de Co, que están presentes en todo el diagrama de fases de  $\text{ErCo}_2$ .

## 7.6. Conclusiones

Concluimos este capítulo resumiendo los resultados obtenidos a partir de la aplicación de las reglas de suma a las medidas de XMCD en los umbrales  $L_{2,3}$  de Co en el compuesto  $\text{ErCo}_2$ .

Por un lado, el estudio del momento magnético orbital en las proximidades de la transición magneto-estructural que este compuesto tiene en  $T = 34$  K y  $H = 1$  T confirman la relación que establece la teoría entre  $m_L$  y la anisotropía magnetocristalina. Esta relación había sido observada experimentalmente en sistemas de baja dimensionalidad y en la transición de reorientación de espín del compuesto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . El compuesto  $\text{ErCo}_2$  proporciona un nuevo ejemplo de la relación entre  $m_L$  y la AMC en una transición ferrimagnética de primer orden.

Por otro lado, las medidas de XMCD en el compuesto  $\text{ErCo}_2$ , presentadas en el capítulo 4, han revelado que la magnetización de la subred de Co cambia su signo a temperaturas muy superiores a  $T_c$ , en una zona del diagrama de fases magnético en la que se forman agregados de Co, como demuestran las medidas de SANS y susceptibilidad paramagnética presentadas en los capítulos 5 y 6. En este capítulo se ha mostrado que, además, los momentos orbital

y de espín de los átomos de Co invierten su dirección respecto al campo magnético aplicado a distinta temperatura y por tanto, que existe una región de temperaturas en la que no se cumple el acoplo predicho para  $m_L$  y  $m_S$  por la tercera regla de Hund. Este resultado experimental demuestra que en el compuesto  $\text{ErCo}_2$ , los campos de intercambio interatómicos que actúan sobre la banda  $3d$  de Co dominan frente al acoplo espín-órbita intra-atómico. Hasta donde sabemos,  $\text{ErCo}_2$  es el primer sistema masivo en el que se ha observado una pseudo-violación de la tercera regla de Hund.

# Conclusiones finales

En este capítulo final se presentan las principales conclusiones a las que ha dado lugar el trabajo presentado en esta memoria. Completa el capítulo un argumento final sobre la relación entre los distintos fenómenos observados en el compuesto  $\text{ErCo}_2$ .

- Se han caracterizado las transiciones de ordenamiento magnético de los compuestos  $R\text{Co}_2$  con  $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$  y  $\text{Er}$  mediante medidas de calorimetría diferencial de barrido y medidas de imanación en función del campo magnético y la temperatura.
  - El estudio de los compuestos  $\text{NdCo}_2$  y  $\text{PrCo}_2$  mediante calorimetría diferencial de barrido y medidas de imanación establece fuera de toda duda razonable el carácter de segundo orden de sus transiciones ferromagnéticas. Este resultado está de acuerdo con la práctica totalidad de los trabajos experimentales y teóricos publicados en la literatura acerca del tema en cuestión. Sin embargo, contradice unos resultados recientes, derivados de medidas de Correlaciones Angulares Perturbadas (PAC). Nuestras medidas de XMCD en los umbrales K y  $L_{2,3}$  de Co y  $M_{4,5}$  de Er ofrecen una explicación al aparente desacuerdo entre los experimentos de PAC y el resto de evidencias experimentales, demostrando que el ordenamiento magnético en el sistema  $R\text{Co}_2$  no es apropiado para ser estudiado mediante PAC.
  - Los valores cuantitativos de  $\Delta S$  en las transiciones magnéticas de primer orden de los compuestos  $\text{ErCo}_2$ ,  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{DyCo}_2$  obtenidos por medio de medidas de imanación y DSC están de acuerdo con los valores publicados en la literatura. Además, hemos determinado que el calor latente se mantiene constante a lo largo de la serie, incluyendo otros compuestos  $R\text{Co}_2$  y compuestos pseudobinarios  $R_xR'_{1-x}\text{Co}_2$  encontrados en la literatura. Esto implica que las transiciones al estado ordenado de las fases de Laves de Co están dominadas por efectos estructurales, tanto para las

transiciones de primer orden como para las de segundo orden. En consecuencia, nuestro trabajo demuestra que, la tendencia en la literatura reciente de búsqueda de compuestos dentro de esta familia con un efecto magnetocalórico con interés tecnológico a alta temperatura, puede ser descartada. En la familia  $R\text{Co}_2$ , aumentar  $T_c$  significativamente implica disminuir drásticamente  $\Delta S$ .

- Se ha caracterizado el cambio de entropía en las transiciones magnéticas de los compuestos  $\text{HoCo}_2$  y  $\text{ErCo}_2$  tanto mediante la variación del campo magnético como de la temperatura. Se han encontrado diferencias entre los valores de  $\Delta S$  para los procesos isotermos e isocampo de hasta un 50 %. Este resultado evidencia que es necesario tener en cuenta el camino que se utiliza para inducir la transición a la hora de evaluar  $\Delta S$  en materiales candidatos para su uso en refrigeradores magnéticos.
  
- Se han realizado medidas de dicroísmo circular magnético (XMCD) en los umbrales de absorción  $L_{2,3}$  y  $K$  de Co y  $M_{4,5}$  de Er y de difracción de neutrones a bajo ángulo (SANS) en función de la temperatura y el campo magnético en el compuesto  $\text{ErCo}_2$ . Además se han realizado medidas de susceptibilidad paramagnética ( $\chi(T, \omega)$ ) en función de la temperatura y la frecuencia de excitación.
  
- Las medidas de XMCD nos han permitido estudiar independientemente los momentos magnéticos de Er y Co. El análisis de los espectros ha evidenciado la existencia de una *nueva* fase dentro de la zona paramagnética del diagrama de fases en la que el momento magnético neto de la subred del cobalto se encuentra antiparalelo a la dirección del campo magnético aplicado, es decir, existe una alineación antiparalela entre los momentos de Er y los de Co en la fase paramagnética.
  
- Las medidas de SANS demuestran la existencia de correlaciones de corto alcance en la fase paramagnética de  $\text{ErCo}_2$ . Asumiendo que las correlaciones magnéticas son tipo Ornstein-Zernike, hemos caracterizado la longitud de correlación en función del campo magnético aplicado y la temperatura. Además de la esperada divergencia de la longitud de correlación al aproximarse a la transición magnética, se observa un amplio rango de temperaturas dentro de la fase paramagnética (muy por encima de  $T_c$ ) en la que se identifican agregados magnéticos de unos 7-8 Å.
  
- Las medidas de  $\chi(T, \omega)$  demuestran que los agregados presentes en la fase paramagnética están formados únicamente por átomos de Co.



- Tanto la existencia de momento propio de Co como su magnitud ha sido objeto de una larga discusión en la literatura de  $R\text{Co}_2$ . El análisis conjunto de nuestras medidas de  $\chi(\omega)$ ,  $\chi(T)$ , XMCD y SANS demuestran la existencia de momento magnético propio de Co en la fase paramagnética de  $\text{ErCo}_2$  con un valor de  $\simeq 0.2 \mu_B$ , más un momento inducido cuya magnitud varía con la temperatura. El valor del momento de Co en la fase ferrimagnética es el determinado por difracción de neutrones, en buen acuerdo con la literatura. La existencia de estos valores ha sido predicha teóricamente. Hemos determinado experimentalmente el rango de estabilidad de cada uno de ellos.
- La aplicación de las reglas de suma a las medidas de XMCD en los umbrales  $L_{2,3}$  de Co nos ha permitido determinar las contribuciones orbital y de espín al momento magnético de Co en  $\text{ErCo}_2$ .
- El salto que el momento magnético orbital de Co presenta en la temperatura de ordenamiento magnético está relacionado con la distorsión estructural que el compuesto  $\text{ErCo}_2$  tiene en la transición magnética de primer orden. Los resultados confirman la relación que establece la teoría entre el momento magnético orbital y la anisotropía magnetocristalina.
- Las medidas de XMCD en los umbrales  $L_{2,3}$  de Co han mostrado, además, que los momentos orbital y de espín de Co invierten su dirección respecto al campo magnético aplicado a distinta temperatura. Por lo tanto, existe un rango de temperaturas en la que no se cumple el acoplo predicho por la tercera regla de Hund para los momentos de espín y orbital de Co. Esto es debido a que los campos de intercambio interatómicos que actúan sobre la banda  $3d$  de Co dominan frente al acoplo espín-órbita intra-atómico.

**Comentario final** En el curso de esta tesis doctoral se han observado en el compuesto  $\text{ErCo}_2$  dos fenómenos muy poco habituales, y que resultan muy novedosos en el marco general del magnetismo, aún cuando  $\text{ErCo}_2$  ha sido estudiado sistemáticamente desde hace más de cuatro décadas:

- La existencia de una nueva fase *paramagnética* dentro de la zona paramagnética del diagrama de fases de  $\text{ErCo}_2$ , en la que existe un alineamiento antiparalelo entre los momentos de Er y de Co.
- Una pseudo-violación de la tercera regla de Hund. Aunque este efecto ha sido predicho y observado en sistemas de baja dimensionalidad,  $\text{ErCo}_2$

es el primer sistema masivo en el que se ha observado dicho fenómeno, siendo además la primera observación del fenómeno inducido térmicamente.

Ambos fenómenos están fuertemente relacionados con la existencia de agregados de Co en fase paramagnética. La formación de agregados de Co se debe a que la interacción de intercambio entre los átomos de Co es la interacción magnética más fuerte en el sistema.

Los resultados obtenidos en el compuesto  $\text{ErCo}_2$  indican que es particularmente interesante estudiar sistemas clásicos mediante nuevas técnicas experimentales. Estas técnicas, por no haber estado disponibles en el pasado, pueden arrojar nueva luz sobre el magnetismo (y en general la física) de sistemas que se creían muy bien caracterizados.

# Bibliografía

- [1] V. V. Aleksandryan, N. V. Baranov, A. I. Kozlov, and A. S. Markosyan. Band metamagnetism of the d-subsystem of the  $\text{erco}_2$  single crystal: Investigation of magnetic and electrical properties. *Fiz. Met. Metalloved*, 66:50, 1988.
- [2] M. Arrio, P. Saintavit, C. Moulin, T. Mallah, M. Verdaguer, E. Pellegrin, and C. Chen. Characterization of chemical bonds in bimetallic cyanides using x-ray absorption spectroscopy at  $\text{l}_{2,3}$  edges. *Journal of the American Chemical Society*, 118:6422, 1996.
- [3] M. Arrio, A. Sculler, P. Saintavit, C. Moulin, T. Mallah, and M. Verdaguer. Soft x-ray magnetic circular dichroism in paramagnetic systems: Element-specific magnetization of two heptanuclear  $\text{cr-iii m-6(ii)}$  high-spin molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 121:6414, 1999.
- [4] S. K. Banerjee. On a generalised approach to first and second order magnetic transitions. *Physics Letters*, 12:16, 1964.
- [5] N. V. Baranov, P. E. Markin, E. Gratz, G. Hilscher, and R. Resel. Electronic specific heat of  $\text{mn}_2\text{sb}$  and  $\text{mn}_{1,9}\text{cr}_{0,1}\text{sb}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 187:L7, 1992.
- [6] C. P. Bean and D. S. Rodbell. Magnetic disorder as a first-order phase transformation. *Physical Review*, 126:104, 1962.
- [7] D. Bloch, F. Chaisee, F. Givord, J. Voiron, and E. Burzo. *Journal de Physique*, 32:C1–659, 1971.
- [8] D. Bloch, D. M. Edwards, M. Shimizu, and J. Voiron. First order transition in  $\text{aco}_2$  compounds. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5:1217, 1975.

- [9] D. Bloch and R. Lemaire. Metallic alloys and exchange-enhanced paramagnetism. application to rare-earth – cobalt alloys. *Physical Review B*, 2:2648, Oct 1970.
- [10] M. Blume. Theory of the first-order magnetic phase change in  $\text{UO}_2$ . *Physical Review*, 141:517, 1966.
- [11] P. Bruno. Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers. *Physical Review B*, 39:865, Jan 1989.
- [12] S. K. Burke, R. Cywinski, and B. D. Rainford. Superparamagnetism and the character of magnetic order in binary crfe alloys near the critical concentration. *Journal of Applied Crystallography*, 11:644, Oct 1978.
- [13] E. Burzo. Crystallographic, magnetic, and epr studies of rare-earth and yttrium-cobalt laves phases. *International Journal of Magnetism*, 3:161, 1972.
- [14] E. Burzo. Paramagnetic behavior of some rare-earth cobalt compounds. *Physical Review B*, 6:2882, Oct 1972.
- [15] E. Burzo, A. Chelkowski, and H. R. Kirchmayr. Landolt-börnstein. new series group iii. *Springer*, 19d2, 1990.
- [16] K. H. J. Buschow. Note on the structure and occurrence of yttrium transition metal compounds. *Journal of the Less Common Metals*, 26:329, 1972.
- [17] C. Carbone, E. Vescovo, O. Rader, W. Gudat, and W. Eberhardt. Exchange split quantum well states of a noble metal film on a magnetic substrate. *Physical Review Letters*, 71:2805, 1993.
- [18] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Physical Review Letters*, 70:694, Feb 1993.
- [19] F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, J. Marcos, L. Mañosa, and A. Planes. Entropy change and magnetocaloric effect in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ . *Physical Review B*, 66:100401, Sep 2002.
- [20] F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, J. Marcos, L. Mañosa, and A. Planes. Scaling of the entropy change at the magnetoelastic transition in  $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ . *Physical Review B*, 66:212402, 2002.

- [21] F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, J. Marcos, L. Mañosa, and A. Planes. Change in entropy at a first-order magnetoelastic phase transition: Case study of  $\text{gd}_5(\text{si}_x\text{ge}_{1-x})_4$  giant magnetocaloric alloys. *Journal of Applied Physics*, 93:8313, 2003.
- [22] F. Casanova, A. Labarta, X. Batlle, J. Marcos, L. Mañosa, A. Planes, and S. de Brion. Effect of the magnetic field on the magnetostructural phase transition in  $\text{gd}_5(\text{si}_x\text{ge}_{1-x})_4$ . *Physical Review B*, 69:104416, 2004.
- [23] F. Casanova, A. Labarta, X. Batlle, F. J. Pérez-Roche, E. Vives, L. Mañosa, and A. Planes. Direct measurement of the field-induced entropy change in  $\text{gd}_5(\text{si}_x\text{ge}_{1-x})_4$  magnetocaloric alloys. *Applied Physics Letters*, 86:262504, 2005.
- [24] F. Casanova, A. Labarta, X. Batlle, E. Vives, J. Marcos, L. Mañosa, and A. Planes. Dynamics of the first-order magnetostructural transition in  $\text{gd}_5(\text{si}_x\text{ge}_{1-x})_4$ . *European Physical Journal B*, 40:427, 2004.
- [25] J. Chaboy, L. M. García, F. Bartolomé, J. Bartolomé, H. Maruyama, K. Kobayashi, N. Kawamura, A. Marcelli, and L. Bozukov. Xmed at the  $\text{l}_2, \text{l}_3$ -edges of the rare-earth in  $\text{r}_2\text{fe}_{14}\text{b}$  intermetallics. *Journal de Physique IV*, 7:449, Apr 1997.
- [26] J. Chaboy, L. M. García, F. Bartolomé, A. Marcelli, G. Cibir, H. Maruyama, S. Pizzini, A. Rogalev, J. B. Goedkoop, and J. Goulon. X-ray magnetic-circular-dichroism probe of a noncollinear magnetic arrangement below the spin reorientation transition in  $\text{nd}_2\text{fe}_{14}\text{b}$ . *Physical Review B*, 57:8424, 1998.
- [27] J. Chaboy, L. M. García, F. Bartolomé, H. Maruyama, A. Marcelli, and L. Bozukov. Modification of the rare-earth magnetic moment upon hydrogen absorption in r-fe intermetallics probed by fe k-edge x-ray magnetic circular dichroism. *Physical Review B*, 57:13386, 1998.
- [28] J. Chaboy, M. A. Laguna-Marco, H. Maruyama, N. Ishimatsu, Y. Isohama, and N. Kawamura. X-ray magnetic circular dichroism study of the decoupling of the magnetic ordering of the er and co sublattices in  $\text{er}_{1-x}\text{y}_x\text{co}_2$ . *To be published. Private communication*, 2006.
- [29] J. Chaboy, M. A. Laguna-Marco, M. C. Sanchez, H. Maruyama, N. Kawamura, and M. Suzuki. Rare-earth orbital contribution to the fe k-edge x-ray magnetic circular dichroism in rare-earth transition-metal intermetallic compounds. *Physical Review B*, 69:134421, 2004.

- [30] J. Chaboy, H. Maruyama, L. M. García, J. Bartolomé, K. Kobayashi, N. Kawamura, A. Marcelli, and Bozukov. X-ray magnetic circular dichroism at the iron k edge in rare-earth-transition-metal intermetallics: Experimental probe of the rare-earth magnetic moment. *Physical Review B*, 54:R15637, December 1996.
- [31] C. T. Chantler. Theoretical form factor, attenuation, and scattering tabulation for  $z=1-92$  from  $e=1-10$  ev to  $e=0.4-1.0$  mev. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 24:71, 1995.
- [32] C. T. Chantler. Detailed tabulation of atomic form factors, photoelectric absorption and scattering cross section, and mass attenuation coefficients in the vicinity of absorption edges in the soft x-ray ( $z=30-36$ ,  $z=60-89$ ,  $e=0.1$  kev–10 kev), addressing convergence issues of earlier work. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 29:597, 2000.
- [33] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H. J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette. Experimental confirmation of the x-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt. *Physical Review Letters*, 75:152, 1995.
- [34] S. Chikazumi. Physics of magnetism. *John Wiley and Sons*, 1964.
- [35] R. D. Cowan. The theory of atomic structure and spectra. *University of California Press*, 1981.
- [36] J. Crangle and J. W. Ross. *Proceedings Int. Conf Magnetism.*, page 240, 1964.
- [37] D. W. Davidson. Dielectric relaxation in liquids: i. the representation of relaxation behavior. *Canadian Journal of Chemistry*, 39:571, 1961.
- [38] D. W. Davidson and R. H. Cole. Dielectric relaxation in glycerine. *Journal of Chemical Physics*, 18:1417, 1950.
- [39] P. Debye. *Ann. Phys*, 81:1154, 1926.
- [40] P. Debye. Polar molecules. *Dover, Mineola*, 1929.
- [41] C. Deenadas, R. S. Craig, N. Marzouk, and W. E. Wallace. The heat capacity of  $\text{prco}_2$  and  $\text{ndco}_2$  between 8 and 300 k. *Journal of Solid State Chemistry*, 4:1, 1972.
- [42] C. Dewhurst.  $\text{Gras}_{\text{ansp}}$ . *Institut Laue Langevin, Grenoble, France*.

- [43] I. S. Dubenko, I. V. Golosovsky, E. Gratz, R. Z. Levitin, A. S. Markosyan, I. Mirebeau, and S. V. Sharygin. Neutron diffraction study of magnetic properties of  $\text{tmco}_2$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 150:304, 1995.
- [44] N. H. Duc. Magnetic and electrical properties of the  $\text{r}(\text{co, si})_2$  compounds ( $\text{r} = \text{gd, tb, dy}$ ) with invariable crystal unit cell parameters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 152:219, 1996.
- [45] N. H. Duc and D. T. K. Anh. Magnetocaloric effects in  $\text{rco}_2$  compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 242-245:873, 2002.
- [46] N. H. Duc, D. T. K. Anh, and P. E. Brommer. Metamagnetic, giant magnetoresistance and magnetocaloric effects in  $\text{rco}_2$ -based compounds in the vicinity of the curie temperature. *Physica B*, 319:1, 2002.
- [47] N. H. Duc, P. E. Brommer, and K. H. J. Buschow. Formation of 3d-moments and spin fluctuations in some rare-earth-cobalt compounds. *Handbook on Magnetic Materials, Elsevier*, 12:259, 1999.
- [48] N. H. Duc, P. E. Brommer, and J. J. M. Franse. Magnetic phase transitions in  $(\text{nd, dy})\text{co}_2$  and  $(\text{pr, dy})\text{co}_2$  compounds. *Physica B*, 191:239, 1993.
- [49] N. H. Duc, T. D. Hien, P. E. Brommer, and J. J. M. Franse. Electronic and magnetic properties of the  $\text{er}_x\text{y}_{1-x}\text{co}_2$  compounds. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 18:275, 1988.
- [50] N. H. Duc, T. D. Hien, P. E. Brommer, and J. J. M. Franse. Magnetic properties of the  $\text{er}(\text{co}_{1-x}\text{cu}_x)_2$  and  $\text{y}(\text{co}_{1-x}\text{cu}_x)_2$  compounds. *Physica B*, 149:352, 1988.
- [51] N. H. Duc, T. D. Hien, P. E. Brommer, and J. J. M. Franse. The magnetic behaviour of rare-earth-transition metal compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 104-107:1252, 1992.
- [52] N. H. Duc, T. D. Hien, P. P. Mai, N. H. K. Ngan, N. H. Sinh, P. E. Brommer, and J. J. M. Franse. The magnetic phase transitions in  $(\text{tb, ho})\text{co}_2$  and  $(\text{tb, y})\text{co}_2$  compounds. *Physica B*, 160:199, 1989.
- [53] N. H. Duc and T. K. Oanh. Magnetic and electrical properties of the  $\text{img}$  compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9:1585, 1997.
- [54] W. Dunhui, T. Shaolong, H. Songling, S. Zhenghua, H. Zhida, and D. Youwei. The origin of the large magnetocaloric effect in  $\text{rco}_2$  ( $\text{r}=\text{er, ho}$  and  $\text{dy}$ ). *Journal of Alloys and Compounds*, 360:11, 2003.

- [55] H. A. Dürr, S. S. Dhesi, E. Dudzik, D. Knabben, G. van der Laan, J. B. Goedkoop, and F. U. Hillebrecht. Spin and orbital magnetization in self-assembled co clusters on au(111). *Physical Review B*, 59:R701, January 1999.
- [56] H. Ebert. Magneto-optical effects in transition metal systems. *Reports on Progress in Physics*, 59:1665, 1996.
- [57] K. W. Edmonds, C. Binns, S. H. Baker, S. C. Thornton, C. Norris, J. B. Goedkoop, M. Finazzi, and N. B. Brookes. Doubling of the orbital magnetic moment in nanoscale fe clusters. *Physical Review B*, 60:472, Jul 1999.
- [58] J. L. Erskine and E. A. Stern. Calculation of the  $m_{2,3}$  magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel. *Physical Review B*, 12:5016, 1975.
- [59] U. Fano. Spin orientation of photoelectrons ejected by circularly polarized light. *Physical Review*, 178:131, 1969.
- [60] J. Farrel and W. E. Wallace. Magnetic properties of intermetallic compounds between the lanthanides and nickel or cobalt. *Inorganic Chemistry*, 5:105, 1966.
- [61] R. A. Farrell and P. H. E. Meijer. First order transitions in simple magnetic systems. *Physica*, 31:725, 1965.
- [62] M. Foldeaki, A. Giguere, R. Chahine, and T. K. Bose. Development of intermetallic compounds for use as magnetic refrigerators or regenerators. *Advances in Cryogenic Engineering*, 43:1533, 1998.
- [63] M. Forker, S. Muller, P. de la Presa, and A. F. Pasquevich. Perturbed angular correlation study of the magnetic phase transitions in the rare-earth cobalt laves phases  $rco_2$ . *Physical Review B*, 68:014409, 2003.
- [64] M. Forker, R. Musseler, S. C. Bedi, M. Olzon-Dionysio, and S. D. de Souza. Magnetic and electric hyperfine interactions in the rare-earth indium compounds  $r_2in$  studied by  $^{111}cd$  perturbed angular correlations. *Physical Review B*, 71:094404, 2005.
- [65] M. Forker, S. Müller, S., P. de la Presa, and A. F. Pasquevich. Comment on nature and entropy content of the ordering transitions in  $rco_2$ . *Accepted Physical Review B*, 2006.
- [66] J. J. M. Franse and R. J. Radwanski. Magnetic properties of binary rare-earth 3d-transition-metal intermetallic compounds. *Handbook of Magnetic Materials, Elsevier*, 7:307, 1993.



- [67] T. Funk, A. Deb, S. J. George, H. Wang, and S. P. Cramer. X-ray magnetic circular dichroism - a high energy probe of magnetic properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 249:3, 2005.
- [68] I. Galanakis, M. Alouani, P. M. Oppeneer, H. Dreyssé, and O. Eriksson. Tuning the orbital moment in transition metal compounds using ligand states. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13:4553, 2001.
- [69] I. Galanakis, P. M. Oppeneer, P. Ravindran, L. Nordström, P. James, M. Alouani, H. Dreyse, and O. Eriksson. Sign reversal of the orbital moment via ligand states. *Physical Review B*, 63:172405, 2001.
- [70] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, and C. Carbone. Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains. *Nature*, 416:301, 2002.
- [71] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, S. Rusponi, P. Ohresser, W. Eberhardt, C. Carbone, and K. Kern. Oscillatory magnetic anisotropy in one-dimensional atomic wires. *Physical Review Letters*, 93:077203, 2004.
- [72] P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese, S. S. Dhesi, C. Grazioli, A. Dallmeyer, I. Cabria, R. Zeller, P. H. Dederichs, K. Kern, C. Carbone, and H. Brune. Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles. *Science*, 300:1130, 2003.
- [73] L. M. García, J. Chaboy, F. Bartolomé, and J. B. Goedkoop. Orbital magnetic moment instability at the spin reorientation transition of  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . *Physical Review B*, 85:429, July 2000.
- [74] W. F. Giaque. A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. a proposed method of producing temperatures considerably below 1 absolute. *Journal of the American Chemical Society*, 49:1864, 1927.
- [75] W. F. Giaque and D. P. MacDougall. Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . *Physical Review*, 43:768, 1933.
- [76] D. Gignoux, D. Givord, F. Givord, W. C. Koehler, and R. M. Moon. Polarized-neutron study of  $\text{TMCO}_2$ . *Physical Review B*, 14:162, Jul 1976.
- [77] D. Gignoux and F. Givord. Polarized-neutron study of  $\text{TBCO}_2$ . *Journal of Physics F: Metal Physics*, 9:1409, 1979.
- [78] D. Gignoux, F. Givord, and W. C. Koehler. Determination of cobalt behavior in  $\text{TMCO}_2$  and  $\text{HOCO}_2$  by means of polarized neutron diffraction. *Physica B+C*, 86-88:165, 1977.

- [79] D. Gignoux, F. Givord, and J. Schweizer. Polarised neutron study of hoco<sub>2</sub>. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 7:1823, 1977.
- [80] A. Giguere, M. Foldeaki, B. R. Gopal, R. Chahine, T. K. Bose, A. Frydman, and J. A. Barclay. Direct measurement of the giant adiabatic temperature change in gd<sub>5</sub>si<sub>2</sub>ge<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, 83:2262, 1999.
- [81] A. Giguere, M. Foldeaki, W. Schnelle, and E. Gmelin. Metamagnetic transition and magnetocaloric effect in erco<sub>2</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11:6969, 1999.
- [82] V. L. Ginzburg. Behavior of ferromagnetic substances in the vicinity of the curie point. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, 17:833, 1947.
- [83] F. Givord and R. Lemaire. *Cobalt*, 50:16, 1971.
- [84] F. Givord and J. S. Shah. Magnetic behavior of some tco<sub>2</sub> compounds near their order temperature. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L Academie des Sciences Serie B*, 247:923, 1972.
- [85] J. B. Goedkoop. X-ray dichroism of rare earth materials. *Ph.D Thesis. Katholieke Universiteit te Nijmegen*, 1989.
- [86] V. Goldberg-Murmis, Y. Atzmony, and M. P. Dariel. Low-temperature rhombohedral distortion in tbco<sub>2</sub>. *Journal of Materials Science*, 15:127, 1980.
- [87] T. Goto, K. Fukamichi, T. Sakakibara, and H. Komatsu. Itinerant electron metamagnetism in yco<sub>2</sub>. *Solid State Communications*, 72:945, 1989.
- [88] E. Gratz. Measurements of lattice distortion in reco<sub>2</sub> (re = ho, nd) using x-ray powder diffraction. *Solid State Communications*, 48:825, 1983.
- [89] E. Gratz, R. Hauser, A. Lindbaum, M. Maikis, R. Resel, G. Schaudy, R. Z. Levitin, A. S. Markosyan, I. S. D. A. Y. Sokolov, and S. W. Zochowski. Gd substitutions in the tmco<sub>2</sub> laves phases: the onset of long-range magnetic order in the itinerant subsystem. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7:597, 1995.
- [90] E. Gratz, A. Lindbaum, A. S. Markosyan, H. Mueller, and A. Y. Sokolov. Isotropic and anisotropic magnetoelastic interactions in heavy and light rco<sub>2</sub> laves phase compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6:6699, 1994.
- [91] E. Gratz and A. S. Markosyan. Physical properties of rco<sub>2</sub> laves phases. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13:R385, 2001.

- [92] E. Gratz, A. S. Markosyan, I. Y. Gaidukova, V. E. Rodimin, S. Berger, E. Bauer, and H. Michor. Temperature induced itinerant electron metamagnetism in  $\text{ErCo}_3$  and  $\text{HoCo}_3$ : influence of an external field and pressure. *Solid State Communications*, 120:191, 2001.
- [93] J. E. Greedan, N. P. Raju, A. Maignan, C. Simon, J. S. Pedersen, A. M. Nairaimathi, E. Gmelin, and M. A. Subramanian. Frustrated pyrochlore oxides,  $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ho}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ , and  $\text{Yb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ : Bulk magnetism and magnetic microstructure. *Physical Review B*, 54:7189, 1996.
- [94] S. V. Grigoriev, S. V. Maleyev, A. I. Okorokov, H. Eckerlebe, and N. H. van Dijk. Critical scattering of polarized neutrons in the invar  $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$  alloy. *Physical Review B*, 69:134417, 2004.
- [95] K. A. Gschneidner and V. K. Pecharsky. Magnetocaloric materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30:378, 2000.
- [96] K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol. Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on Progress in Physics*, 68:1479, 2005.
- [97] A. Guinier and G. Fournet. Small-angle scattering of x-rays. *John Wiley and Sons*, 1955.
- [98] I. R. Harris, R. C. Mansey, and G. V. Raynor. Rare earth intermediate phases .3. cubic laves phases formed with aluminium and cobalt. *Journal of the Less Common Metals*, 9:270, 1965.
- [99] R. Hauser, E. Bauer, and E. Gratz. Pressure-dependent electrical resistivity of  $\text{rCo}_2$  compounds ( $\text{r}$  = rare earth). *Physical Review B*, 57:2904, 1998.
- [100] R. Hauser, E. Bauer, E. Gratz, M. Rotter, G. Hilscher, H. Michor, and A. S. Markosyan. Evidence for separate magnetic ordering in the rare earth- and the d sublattice of  $\text{Er}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Co}_2$ . *Physica B*, 237-238:577, 1997.
- [101] A. Heinemann and A. Wiedenmann. Insight into the formation of partially ordered structures in co-based ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 289:149, 2005.
- [102] P. Hendy and E. W. Lee. A powder neutron diffraction study of some rare-earth- $\text{Co}_2$  compounds. *Physica Status Solidi A*, 50:101, 1978.
- [103] S. Hirosawa and Y. Nakamura. Anomalous hyperfine field and orbital moment of cobalt in  $\text{rCo}_2$ ;  $\text{r}$  = pr, nd, sm, gd, tb, dy, ho, er and tm. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 25:284, 1982.

- [104] S. Hirosawa and Y. Nakamura. Hyperfine field anisotropy of co in  $\text{rco}_2$  compounds ( $\text{r} = \text{rare earth}$ ). *Journal of Applied Physics*, 53:2069, 1982.
- [105] A. Hjelm, O. Eriksson, and B. Johansson. Break-down of hund's third rule for induced magnetism in u metal. *Physical Review Letters*, 71:1459, 1993.
- [106] Hopkinson. Magnetic properties of alloys of nickel and iron. *Proceedings R. Soc. Lond.*, 48:1, 1890.
- [107] J. Igarashi and K. Hirai. Magnetic circular dichroism at the k edge of nickel and iron. *Physical Review B*, 50:17820, 1994.
- [108] J. Igarashi and K. Hirai. Orbital moment and magnetic circular dichroism at the k edge in ferromagnetic cobalt. *Physical Review B*, 53:6442, 1996.
- [109] H. Imai, H. Wada, and M. Shiga. Calorimetric study on magnetism of  $\text{erco}_2$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 140-144:835, 1995.
- [110] J. Inoue and M. Shimizu. Volume dependence of the first-order transition temperature for  $\text{rco}_2$ . *Journal of Physics F: Metal Physics*, 12:1811, 1982.
- [111] J. Inoue and M. Shimizu. First- and second-order magnetic phase transition in  $(\text{r-y})\text{co}_2$  and  $\text{r}(\text{co-al})_2$  ( $\text{r}=\text{heavy rare-earth element}$ ) compounds. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 18:2487, 1988.
- [112] N. Ishimatsu, H. Maruyama, N. Kawamura, Y. Ohishi, and O. Shimomura. Magnetic phase transition in laves phase  $\text{dyco}_2$  probed by xrd and xmcu under high pressure. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 238:167, 2005.
- [113] S. Khmelevskiy and P. Mohn. The order of the magnetic phase transitions in  $\text{rco}_2$  ( $\text{r} = \text{rare earth}$ ) intermetallic compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12:9453, 2000.
- [114] C. Kittel. Introduction to solid state physics. *John Wiley and Sons*, 1996.
- [115] H. Klimker and M. Rosen. Elastic properties of polycrystalline rare-earth - cobalt laves compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 7:361, 1978.
- [116] W. Kuch. X-ray magnetic circular dichroism for quantitative element-resolved magnetic microscopy. *Physica Scripta*, 109:89, 2004.

- [117] L. D. Landau. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, 7:627, 1937.
- [118] L. D. Landau. Theory of phase changes. i. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, 7:19, 1937.
- [119] E. W. Lee and F. Pourarian. Magnetoelastic properties of (rare-earth)-co<sub>2</sub> compounds. *Physica Status Solidi A*, 33:483, 1976.
- [120] R. Z. Levitin and A. S. Markosyan. Magnetoelastic properties of re-3d intermetallics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 84:247, 1990.
- [121] E. M. Lifshitz. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*, 11:269, 1941.
- [122] X. B. Liu and Z. Altounian. Magnetocaloric efect in (er<sub>1-x</sub>gd<sub>x</sub>)co<sub>2</sub> pseudobinary compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 292:83, 2005.
- [123] X. B. Liu and Z. Altounian. Magnetic states and magnetic transitions in rco<sub>2</sub> laves phases. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18:5503, 2006.
- [124] F. Luis, F. Bartolomé, F. . Petroff, J. Bartolomé, L. M. García, C. Deranlot, H. Jaffrès, M. J. Martínez, P. Bencok, F. Wilhelm, A. Rogalev, and N. B. Brookes. Tuning the magnetic anisotropy of co nanoparticles by metal capping. *Europhysics Letters*, 76:142, 2006.
- [125] C. Magen. Interplay of structure and magnetism in the magnetocaloric compounds r<sub>5</sub>(si<sub>x</sub>ge<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>. *Ph.D Thesis. Universidad de Zaragoza*, 2005.
- [126] C. Magen, P. A. Algarabel, L. Morellon, M. R. Ibarra, C. Ritter, J. P. Araújo, and J. B. Sousa. Short-range magnetic correlations in the paramagnetic phase of tb<sub>5</sub>si<sub>2</sub>ge<sub>2</sub>. *To be published. Private communication*, 2006.
- [127] C. Magen, L. Morellon, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, Z. Arnold, J. Kamarad, T. A. Lograsso, D. L. Schlagel, V. K. Pecharsky, A. O. Tsokol, and J. K. A. Gschneidner. Hydrostatic pressure control of the magnetos-structural phase transition in gd<sub>5</sub>si<sub>2</sub>ge<sub>2</sub> single crystals. *Physical Review B*, 72:024416, 2005.
- [128] J. Marcos, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, A. Planes, and L. Manosa. A high-sensitivity differential scanning calorimeter with magnetic field for magnetostructural transitions. *Review of Scientific Instruments*, 74:4768, 2003.

- [129] A. S. Markosyan. Crystalline-structure distortion and magnetostriction of  $\text{rco}_2$  compounds ( $\text{r}=\text{y, dy, ho, er}$ ). *Fizika Tverdogo Tela*, 23:1656, 1981.
- [130] A. J. P. Meyer and P. Taglang. Influence du champ magnetique sur une transformation polymorphique dun ferromagnetique. *J. Phys. Radium Journal de physique et le radium*, 14:82, 1953.
- [131] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, and M. A. López-Quintela. Identification of first- and second-order magnetic phase transitions in ferromagnetic perovskites. *Physica B*, 320:23, 2002.
- [132] J. Mira, J. Rivas, F. Rivadulla, C. Vázquez-Vázquez, and M. A. López-Quintela. Change from first- to second-order magnetic phase transition in  $\text{la}_{2/3}(\text{ca, sr})_{1/3}\text{mno}_3$  perovskites. *Physical Review B*, 60:2998, 1999.
- [133] R. Moon, W. C. Koehler, and J. Farrell. Magnetic structure of rare-earth-cobalt ( $\text{rco}_2$ ) intermetallic compounds. *Journal of Applied Physics*, 36:978, 1965.
- [134] R. M. Moon, W. C. Koehler, H. R. Child, and L. J. Raubenheimer. Magnetic structures of  $\text{er}_2\text{o}_3$  and  $\text{yb}_2\text{o}_3$ . *Physical Review*, 176:722, 1968.
- [135] A. d. Moral and D. Melville. Magnetostriction of some cubic rare earth- $\text{co}_2$  compounds in high magnetic fields. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5:1767, 1975.
- [136] L. Morellon, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra, J. Blasco, B. García-Landa, Z. Arnold, and F. Albertini. Magnetic-field-induced structural phase transition in  $\text{gd}_5(\text{si}_{1.8}\text{ge}_{2.2})$ . *Physical Review B*, 58:R14721, Dec 1998.
- [137] A. T. Motta, G. L. Catchen, S. E. Cumblidge, R. L. Rasera, A. Paesano, and L. Amaral. Defects and magnetic hyperfine fields in  $\text{zrfe}_2$  investigated using perturbed-angular-correlation spectroscopy. *Physical Review B*, 60:1188, 1999.
- [138] S. Muller, P. de la Presa, H. Saitovitch, P. R. J. Silva, and M. Forker. Investigation of the magnetic hyperfine field of  $^{181}\text{ta}$  in the rare earth laves phases  $\text{rco}_2$ . *Solid State Communications*, 122:155, 2002.
- [139] J. A. Mydosh. Spin glasses: an experimental introduction. *Taylor and Francis*, 1993.
- [140] A. Münster and K. Sagel. Original. *Molec. Phys.*, 1:23, 1958.

- [141] T. Nakama, M. Hedo, A. Sawada, Y. Shimoji, M. Tokumura, K. Uchi-  
ma, K. Yagasaki, H. Niki, and A. T. Burkov. Thermopower of  $\text{ErCo}_2$  in  
magnetic fields up to 15T. *Physica B*, 312-313:867, 2002.
- [142] S. A. Nikitin and A. M. Tishin. Magnetocaloric effect in  $\text{HoCo}_2$  com-  
pound. *Cryogenics*, 31:166, 1991.
- [143] L. Nordström, M. S. S. Brooks, and B. Johansson. Theory of the magne-  
tism of  $\text{R-Co}$  intermetallic compounds. *Journal of Magnetism and Mag-  
netic Materials*, 104-107:1378, 1992.
- [144] N. A. d. Oliveira, P. J. von Ranke, M. V. Tovar Costa, and A. Tro-  
per. Magnetocaloric effect in the intermetallic compounds  $\text{rCo}_2$  ( $\text{r} =$   
 $\text{dy, ho, er}$ ). *Physical Review B*, 66:094402, Sep 2002.
- [145] M. Olzon-Dionysio, S. D. de Souza, R. Musseler, and M. Forker. Inves-  
tigation of the magnetic hyperfine field at the  $\text{In}$  site of the rare earth  
intermetallic  $\text{tb}_2\text{In}$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4:4307, 1992.
- [146] Y. Oner, E. Alveroglu, and O. Kamer. Low-field magnetic-properties of  
 $\text{ErCo}_2$  intermetallic compound. *En prensa, Journal of Alloys and Com-  
pounds*, 2006.
- [147] L. S. Ornstein and F. Zernike. *Proceedings Acad. Sci. Amsterdam*, 17:793,  
1914.
- [148] Z. W. Ouyang, F. W. Wang, Q. Huang, W. F. Liu, Y. G. Xiao, J. W.  
Lynn, J. K. Liang, and G. H. Rao. Magnetic structure, magnetostriction,  
and magnetic transitions of the laves-phase compound  $\text{NdCo}_2$ . *Physical  
Review B*, 71:064405, 2005.
- [149] S. Pizzini, A. Fontaine, C. Giorgetti, E. Dartyge, J.-F. Bobo, M. Piecuch,  
and F. Baudelet. Evidence for the spin polarization of copper in  $\text{Co/Cu}$   
and  $\text{Fe/Cu}$  multilayers. *Physical Review Letters*, 74:1470, 1995.
- [150] A. Podlesnyak, T. Strässle, J. Schefer, A. Furrer, A. Mirmelstein, A. Pi-  
rogov, P. Markin, and N. Baranov. Magnetic transition in  $\text{Er}_{1-x}\text{Y}_x\text{Co}_2$   
( $x=0, 0.4$ ) single crystals probed by neutron scattering in magnetic fields.  
*Physical Review B*, 66:012409, Jul 2002.
- [151] G. Porod. The x-ray small-angle scattering of close-packed colloid sys-  
tems. *Kolloid Z*, 124:83, 1951.
- [152] F. Pourarian. *Ph.D Thesis. Southampton University*, 1974.

- [153] P. d. l. Presa, S. Müller, A. F. Pasquevich, and M. Forker. Investigation of the magnetic hyperfine field of  $^{111}\text{Cd}$  in the rare-earth laves phases  $\text{rco}_2$  and  $\text{rni}_2$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12:3423, 2000.
- [154] P. v. Ranke, N. A. de Oliveira, and S. Gamae. Theoretical investigations on giant magnetocaloric effect in  $\text{mnas}_{1-x}\text{sb}_x$ . *Physics Letters A*, 320:302, 2004.
- [155] C. Ritter, M. R. Ibarra, J. M. De Teresa, P. A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. García, S. Oseroff, and S.-W. Cheong. Influence of oxygen content on the structural, magnetotransport, and magnetic properties of  $\text{lamno}_{3+\delta}$ . *Physical Review B*, 56:8902, 1997.
- [156] J. Rodriguez-Carvajal. Fullprof: A program for rietveld refinement and pattern matching analysis. *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France*, page 127, 1990.
- [157] J. Rodriguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B*, 192:55, 1993.
- [158] J. W. Ross and J. Crangle. Magnetization of cubic laves phase compounds of rare earths with cobalt. *Physical Review*, 133:A509, 1964.
- [159] J. P. Rueff, R. M. Galéra, C. Giorgetti, E. Dartyge, C. Brouder, and M. Alouani. Rare-earth contributions to the x-ray magnetic circular dichroism at the co k edge in rare-earth cobalt compounds investigated by multiple-scattering calculations. *Physical Review B*, 58:12271, 1998.
- [160] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik. Absorption of circularly polarized x rays in iron. *Physical Review Letters*, 58:737, 1987.
- [161] N. K. Singh, K. G. Suresh, A. K. Nigam, S. K. Malik, A. A. Coelho, and S. Gama. Correlation between magnetism and magnetocaloric effect in  $\text{rco}_2$ -based laves phase compounds. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0609401>, 2006.
- [162] G. L. Squires. Introduction to the theory of thermal neutron scattering. *Courier Dover Publications*, 1997.
- [163] H. E. Stanley. Introduction to phase transitions and critical phenomena. *Clarendon Press. Oxford*, 1971.
- [164] E. C. Stoner. Ferromagnetism. *Reports on Progress in Physics*, 11:43, 1946.



- [165] S. Stähler, G. Schütz, and H. Ebert. Magnetic k-edge absorption in 3d elements and its relation to local magnetic structure. *Physical Review B*, 47:818, 1993.
- [166] J. Stöhr. Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with x-ray magnetic circular dichroism (xmcd) spectroscopy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200:470, 1999.
- [167] J. Stöhr and R. Nakajima. Magnetic properties of transition-metal multilayers studied with xmcd spectroscopy. *IBM J. Res. Develop.*, 48:73, 1998.
- [168] J. Stöhr and Y. Wu. X-ray magnetic circular dichroism: Basic concepts and theory for 3d transition metal atoms. *New Directions in Research with 3rd Generation Soft X-Ray Synchrotron Radiation Sources*, Kluwer, page 221, 1993.
- [169] O. Syshchenko, T. Fujita, V. Sechovsky, M. Divis, and H. Fujii. Magnetism in  $\text{erco}_2$  under high pressure. *Physical Review B*, 63:054433, 2001.
- [170] O. Syshchenko, T. Fujita, V. Sechovsky, M. Divis, and H. Fujii. Magnetism in  $\text{hoco}_2$  and  $\text{erco}_2$  under high pressure. *Journal of Alloys and Compounds*, 317-318:438, 2001.
- [171] O. Syshchenko, T. Fujita, V. Sechovsky, M. Divis, and H. Fujii. Magnetism in  $\text{reco}_2$  compounds under high pressure. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226-230:1062, 2001.
- [172] O. Tegus, E. Bruck, K. H. J. Buschow, and F. R. de Boer. Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. *Nature*, 415:150, 2002.
- [173] J. M. d. Teresa, M. R. Ibarra, P. Algarabel, L. Morellon, B. García-Landa, C. Marquina, C. Ritter, A. Maignan, C. Martin, B. Raveau, A. Kurbakov, and V. Trounov. Magnetic versus orbital polarons in colossal magnetoresistance manganites. *Physical Review B*, 65:100403, Feb 2002.
- [174] B. T. Thole, P. Cara, F. Sette, and G. van der Laan. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Physical Review Letters*, 68:1943, 1992.
- [175] D. J. Thoma. Intermetallics: Laves phases. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, page 4205, 2001.
- [176] J. E. Thomas and P. W. Schmidt. X-ray study of critical opalescence in argon. *Journal of Chemical Physics*, 39:2506, 1963.

- [177] A. M. Tishin. Magnetocaloric effect in the vicinity of phase transitions. *Handbook of Magnetic Materials, Elsevier*, 12, 1999.
- [178] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin. The magnetocaloric effect and its applications. *Institute of Physics*, 2003.
- [179] N. Veglio, F. J. Bermejo, J. Gutierrez, J. M. Barandiaran, A. Pena, M. A. Gonzalez, P. P. Romano, and C. Mondelli. Experimental evidence of a cluster-glass transition on the colossal magnetoresistance manganite  $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}(\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ . *Physical Review B*, 71:212402, 2005.
- [180] P. Velasco, J. Mira, F. Guinea, J. Rivas, M. J. Martínez-Lope, J. A. Alonso, and J. L. Martínez. First-order transition and phase separation in pyrochlores with colossal magnetoresistance. *Physical Review B*, 66:104412, 2002.
- [181] J. Vogel, A. Fontaine, V. Cros, F. Petroff, J. P. Kappler, G. Krill, A. Rogalev, and J. Goulon. Structure and magnetism of Pd in Pd/Fe multilayers studied by x-ray magnetic circular dichroism at the Pd  $L_{2,3}$  edges. *Physical Review B*, 55:3663, Feb 1997.
- [182] J. Vogel and M. Sacchi. Polarization and angular dependence of the  $L_{2,3}$  absorption edges in Ni(110). *Physical Review B*, 49:3230, 1994.
- [183] J. Voiron, A. Berton, and J. Chaussy. Specific heat and induced moment in  $\text{HoCo}_2$  and  $\text{TdCo}_2$ . *Physics Letters*, 50A:17, 1974.
- [184] S. V. Vonsovskii. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, 11:485, 1947.
- [185] S. V. Vonsovskii. Magnetism. *Chapter 25, John Wiley and Sons*, 1974.
- [186] H. Wada, T. Morikawa, Taniguchi, T. Shibata, Y. Yamada, and Y. Akishige. Giant magnetocaloric effect of  $\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x$  in the vicinity of first-order magnetic transition. *Physica B*, 328:114, 2003.
- [187] H. Wada and Y. Tanabe. Giant magnetocaloric effect of  $\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x$ . *Applied Physics Letters*, 79:3302, 2001.
- [188] H. Wada, S. Tomekawa, and M. Shiga. Magnetocaloric effect of  $\text{ErCo}_2$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 196-197:689, 1999.
- [189] H. Wada, S. Tomekawa, and M. Shiga. Magnetocaloric properties of a first-order magnetic transition system  $\text{ErCo}_2$ . *Cryogenics*, 39:915, 1999.
- [190] E. Warburg. *Ann. Phys*, 13:141, 1881.

- [191] M. Weber, W. Knoll, and S. Steeb. Magnetic small-angle scattering from molten elements iron, cobalt, and nickel. *Journal of Applied Crystallography*, 11:638, 1978.
- [192] J. H. Wernick and S. Geller. Rare-earth compounds with the  $\text{mgcu}_2$  structure. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 218:866, 1960.
- [193] F. Wilhelm, P. Poulopoulos, H. Wende, A. Scherz, K. Baberschke, M. Angelakeris, N. K. Flevaris, and A. Rogalev. Systematics of the induced magnetic moments in 5d layers and the violation of the third Hund's rule. *Physical Review Letters*, 87:207202, 2001.
- [194] C. G. Windsor. An introduction to small-angle neutron scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 21:582, 1988.
- [195] J. Woo, Y. Jo, H. C. Kim, A. Pigorov, J. G. Park, H. C. Ri, A. Podlesnyak, J. Schefer, T. Strassle, and A. Teplykh. Studies of single  $\text{erco}_2$  under pressure and magnetic field. *Physica B*, 196-197:653, 1999.
- [196] R. Wu and A. J. Freeman. Limitation of the magnetic-circular-dichroism spin sum rule for transition metals and importance of the magnetic dipole term. *Physical Review Letters*, 73:1994, Oct 1994.
- [197] R. W. G. Wyckoff. Crystal structures. *John Wiley and Sons*, 1963.
- [198] K. Yagasaki, S. Notsu, Y. Takaesu, T. Nakama, E. Sakai, K. Koyama, K. Watanabe, and A. T. Burkov. X-ray diffraction on rare earth-3d laves phase compound  $\text{erco}_2$  in magnetic field. *Physica B*, 378-80:1089, May 2006.
- [199] H. Yamada. Electronic structure and magnetic properties of the cubic laves phase transition metal compounds. *Physica B+C*, 149:390, 1988.
- [200] H. Yamada, J. Inoue, K. Terao, S. Kanda, and M. Shimizu. Electronic structure and magnetic properties of  $\text{ym}_2$  compounds ( $\text{m}=\text{mn, fe, co}$  and  $\text{ni}$ ). *Journal of Physics F: Metal Physics*, 14:1943, 1984.

ISBN 978-84-92521-41-8



9 788492 521418



Prensas Universitarias de Zaragoza

